

В. С. Бесков

66/07)
Б 53

ОБЩАЯ



ХИМИЧЕСКАЯ

ТЕХНОЛОГИЯ

*«Допущено Министерством образования и науки
Российской Федерации в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям подготовки бакалавров
и дипломированных специалистов».*

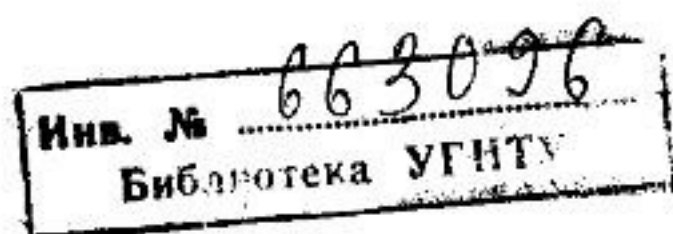


МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2005

УДК 66.0
ББК 35
Б 53

Рецензенты:

кафедра общей химической технологии, кафедра химической технологии топлива (Томский политехнический университет);
профессор Х.Э. Харлампиди (Казанский государственный технологический университет)



Бесков В.С.

Общая химическая технология: Учебник для вузов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. — 452 с.: ил.

ISBN 5-94628-150-X

Дано определение химической технологии как науки и объекта ее исследования — химического производства. Рассмотрены закономерности реакционных процессов химической технологии, основы теории, расчета и выбора химического реактора. Приведены методы анализа и синтеза химического производства как химико-технологической системы. Описано производство важнейших промышленных продуктов химической технологии и биотехнологии. Особо выделены химико-технологические процессы защиты окружающей среды.

Для студентов и аспирантов химико-технологических специальностей химико-технологических высших учебных заведений; может быть полезен инженерно-техническим работникам химической и смежных отраслей промышленности.

ISBN 5-94628-150-X

© В.С. Бесков, 2005
© ИКЦ «Академкнига», 2005

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебный курс «Общая химическая технология» входит в цикл общепрофессиональных дисциплин и представляет собой введение в химическую технологию как науку. Целью курса является знакомство с химическим производством — сложной химико-технологической системой, а также рассмотрение общих проблем анализа и синтеза химических производств. Соответственно, обобщающее начало в курсе преобладает над описательным.

В задачи курса входит общее знакомство с химическим производством, его структурой и компонентами, изучение основ химических процессов и химических реакторов, освоение общих методов анализа и синтеза химического производства как химико-технологической системы, знакомство с некоторыми конкретными химическими производствами, на примере которых предметно демонстрируются теоретические положения курса. Значительное место уделяется физико-химическим и технологическим аспектам анализа процессов в химическом производстве, в основном в химических реакторах, и организации химико-технологических процессов.

Методологической основой изучения материала курса «Общая химическая технология» являются основные научные методы исследования химико-технологических процессов — математическое моделирование и системный анализ, базирующиеся на закономерностях протекающих химических и фазовых превращений, явлений переноса теплоты и вещества, равновесия, сохранения энергии и массы в сложных реагирующих системах, что делает представленный материал не просто изложением сведений о процессах и явлениях химической технологии, а их исследованием и разработкой.

Учебник сформирован на основе обобщения курсов «Общая химическая технология», читаемых в разных вузах страны, и обсуждения его содержания на совещаниях заведующих кафедрами и ведущих преподавателей этой дисциплины.

Автор благодарит своих коллег – сотрудников кафедры ОХТ РХТУ им. Д.И. Менделеева профессора В.И. Ванчурина, доцентов В.И. Игнатенкова, Н.З. Павлову, Е.В. Сучкову, Л.В. Гришину за участие в подготовке и апробации в учебной практике материала курса. Особая благодарность доценту Ю.Л. Вяткину за просмотр рукописи.

Представленный материал рассчитан на возможные варианты изучения предмета, обусловленные специализацией обучающегося, объемом подготовки, региональными особенностями учебного плана, включением в учебный план близких по содержанию дисциплин и др.

Все замечания и предложения по улучшению содержания учебника будут приняты с благодарностью.

В.С. БЕСКОВ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ниже приведены обозначения только основных параметров и переменных, которые используются в научной и технической литературе и которые целесообразно использовать в настоящем курсе. Другие обозначения расшифровываются по мере их появления в тексте. Там же даются пояснения индексов.

A, B, \dots, R, S — обозначения исходных веществ и продуктов реакции в стехиометрических уравнениях;

C — концентрация;

c_p — теплоемкость (изобарная);

\bar{D}, D_k — коэффициент диффузии молекулярный и кнудсеновский;

$D_{эф}$ — эффективный коэффициент диффузии в пористом теле;

E — энергия активации; выход продукта;

F_T — поверхность теплообмена;

G — массовое количество вещества; энергия Гиббса;

g — массовая концентрация;

H — энтальпия;

K_a — константа абсорбции;

K_p — константа равновесия;

K_T — коэффициент теплопередачи;

K_n — наблюдаемая константа скорости;

k — константа скорости реакции;

L, l — длина реакционной зоны полная и текущая соответственно;

M — молярная масса;

N — мольный поток;

n — порядок реакции;

P — давление;

p_i	—	парциальное давление;
Q	—	количество теплоты;
Q_p	—	тепловой эффект реакции;
q	—	тепловой поток;
r	—	скорость реакции;
R, r	—	радиус полный и текущий соответственно;
S', S	—	селективность дифференциальная и интегральная;
S	—	энтропия; площадь сечения;
T	—	температура;
$\Delta T_{ад}$	—	величина адиабатического разогрева;
t	—	время;
u	—	скорость потока;
V	—	объемный поток;
v_p	—	объем реактора;
v_k, v_z	—	объем слоя и зерна катализатора;
W	—	объемная нагрузка в реакторе;
W_n	—	наблюдаемая скорость превращения;
w	—	скорость превращения;
x	—	степень превращения;
y	—	безразмерная концентрация;
α	—	коэффициент теплообмена;
β	—	коэффициент массообмена;
γ	—	плотность вещества;
η	—	коэффициент полезного действия; степень использования внутренней поверхности;
λ	—	коэффициент теплопроводности;
v	—	стехиометрический коэффициент;
ρ	—	безразмерный радиус; плотность вещества;
τ	—	условное время реакции.

Наука «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

■ 1.1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАК ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ

«Технология или учение о выгодных (т.е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы) приемах переработки природных ресурсов в продукты, потребные (необходимые, или полезные, или удобные) для применения в жизни людей»¹, – так определил Д.И. Менделеев понятие «технологии».

Происхождение слова «технология» (от греческих «technos» – искусство, ремесло и «logos» – учение, наука) вполне отвечает его содержанию: учение об умении перерабатывать исходные вещества в полезные продукты.

В зависимости от основных приемов переработки исходных веществ и назначения продуктов различают: технологию металлов (их получение и обработка), технологию машиностроения (изготовление машин и аппаратов), пищевую технологию (получение продуктов питания) и т.д.

Химическая технология изучает процессы переработки, в которых преобладают химические и физико-химические явления, приводящие к коренному изменению состава, свойств и строения веществ.

Химическая технология – естественная прикладная наука о способах и процессах производства продуктов (предметов потребления и средств производства), осуществляемых с участием химических превращений, технически, экономически и социально целесообразным путем.

Химическая технология как наука имеет:

- **предмет изучения** – химическое производство (способы и процессы переработки исходных веществ в полезные продукты);
- **цель изучения** – создание целесообразных способов производства необходимых человеку продуктов;

¹ Энциклопедический словарь Брокгауза и Эфрона. Акционерное издательское общество Ф.А. Брокгауз–И.А. Ефрон, Петербург, 1890–1907 гг. 82 тома.

- **методы исследования** — экспериментальный, моделирование и системный анализ.

Как *естественная* наука химическая технология изучает материальные явления и объекты (в отличие от них, общественные науки — такие, как философия, логика, история, — изучают идеальные явления).

Как *прикладная* наука химическая технология изучает производство, т.е. то, что создано человеком. Конечным результатом исследований в прикладной науке является создание способа производства и управления им. Фундаментальная наука (или «чистая» по международной терминологии) изучает явления природы с целью получения более отвлеченных знаний о них. Как «чистая», так и «прикладная» науки дают фундаментальные знания о явлениях, имеющих место в изучаемом объекте.

Объектом изучения и результатом исследований в химической технологии является химическое производство. Естественно, используемые в нем процессы должны осуществляться с наименьшими затратами на исходные вещества и оборудование для их переработки, с минимальным потреблением энергии, обеспечивать комфортные условия работы и не наносить вред окружающей среде, т.е. технически, экономически и социально целесообразным путем. Вряд ли будет целесообразным разрабатывать, например, устройство для забивания гвоздей с помощью электронной пушки при строительстве коттеджа или создавать скафандр с воздухом соснового леса для прогулок в сосновом лесу.

Химическая технология интегрирует в себе учения о химических превращениях, физико-химических свойствах и явлениях, физических явлениях переноса, сведения из математики, механики, экономики и других наук и вырабатывает знания о взаимодействии отдельных явлений. Д.И. Менделеев говорил «Учение о способах... освещает научным началом то, что вырабатывается практикой, и через это не только усовершенствуется производство, но и расширяется область научного понимания вещей и явлений»¹, поэтому химик-технолог должен быть эрудирован во многих научных областях.

Методы химической технологии весьма распространены в нехимических отраслях промышленности: металлургии, транспорте, электронике, энергетике, строительстве и др. Типичные химические процессы включают получение металлов (в доменных, мартеновских и других плавильных печах), горение в топках паровых котлов, двигателях внутреннего сгорания или ракетных двигателях, производство материалов для электроники и строительства. Решение проблем защиты окружающей среды невозможно без использования химических методов.

¹ Там же.

Большое значение приобретают материалы, не существующие в природе или существующие в малых количествах, но которые являются необходимым компонентом для многих производств (полимерные и композиционные материалы, обладающие уникальными свойствами, защитные и красящие, скрепляющие и разрушающие и т.д.). Соответственно, роль химика-технолога возрастает в нехимических отраслях промышленности.

Химическую технологию можно классифицировать по различным признакам, например, по характеру применяемых технологических процессов, по используемому сырью или потребительским продуктам.

По отраслям, как они исторически сформировались в хозяйственной жизни, химическую технологию разделяют на две группы.

А. Неорганическая химическая технология:

1) основной неорганический синтез — производство кислот, щелочей, солей и минеральных продуктов;

2) тонкий неорганический синтез — производство неорганических препаратов, реактивов, редких элементов, материалов электроники, лекарственных веществ и др.;

3) ядерно-химическая технология — производство продуктов и материалов ядерно-химического комплекса;

4) металлургия — производство черных и цветных металлов;

5) технология силикатов — производство вяжущих материалов, керамических изделий, стекла.

Б. Органическая химическая технология:

1) переработка нефти и газа — первичное разделение, очистка и обогащение газообразных, жидких и твердых природных ископаемых углеводородов;

2) нефтехимический синтез — производство органических продуктов и полупродуктов из подвергнутых первичной переработке нефтепродуктов и оксидов углерода и водорода;

3) основной органический синтез — производство органических продуктов на основе, главным образом, углеводородного сырья;

4) биотехнология — производство кормовых дрожжей, аминокислот, ферментов, антибиотиков и других продуктов на основе биологических и биохимических процессов;

5) тонкий органический синтез — производство органических препаратов, реактивов, лекарственных веществ, средств защиты растений и др.;

6) высокомолекулярная технология — получение высокомолекулярных соединений (синтетический каучук, пластмассы, химические волокна, пленкообразующие вещества);

7) технология переработки растительного и животного сырья.

Наряду с первоначальным и основным определением химической технологии как науки, этот термин стал использоваться и в других значениях: как способа получения или производства определенного продукта (технология серной кислоты, технология аммиака, технология газов) или как метода переработки сырья (мембранная технология, плазменная технология и др.).

Учебная дисциплина «Общая химическая технология» относится к общепрофессиональным дисциплинам в высшем образовании и опирается на знания, полученные при изучении естественно-научных дисциплин (химия, физическая химия, физика, математика и др.).

Научным фундаментом для исследования и изучения механических, тепло- и массообменных процессов служат в основном знания о явлениях, не связанных с коренным изменением состава участвующих в них веществ. Эти знания представляют собой физический цикл естественно-научных учебных дисциплин. Исследование и изучение химических процессов основано в первую очередь на химических науках, или химическом цикле естественно-научных учебных дисциплин.

Объектом изучения в курсе «Общая химическая технология» является химическое производство как система взаимосвязанных процессов. Содержание курса определяется изучением основ тех областей науки «химическая технология», которые опираются в основном на химический цикл дисциплин.

Основными разделами курса являются: общее знакомство с химической технологией и объектом ее изучения — химическим производством (гл. 2), химические процессы и химические реакторы (гл. 4), совокупность химико-технологических процессов — химико-технологическая система (гл. 5), реализация общих научных положений химической технологии на конкретных примерах химических производств (гл. 6). Перед рассмотрением химических и химико-технологических процессов в главе 3 систематизируются знания по физико-химическим основам химических процессов и рассмотрены их прямые приложения в технологии.



1.2. КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Укрощение огня человеком стало отправной точкой в развитии прахимии и первичных ремесел. Вода, огонь и природные материалы (минеральное, растительное и животное сырье) — эти доступные древнему человеку элементы природы стали основой для простейших производств, давших затем толчок к созданию первичной базы той науки, которую мы называем химией. Появились секреты искусства ремесла, передававшиеся по наследству, т.е. то, что сегодня именуется технологией. Организационные формы первичных технологий

совершенствовались по цепочке: ремесло — промысел — промышленность, но основные составляющие оставались, по сути, такими же: сырье — энергия (тепловая) — взаимодействие — разделение (очистка). Самым неизведанным, магическим звеном в этой цепочке были правила проведения процесса и механизм взаимодействия (т.е. химическая реакция).

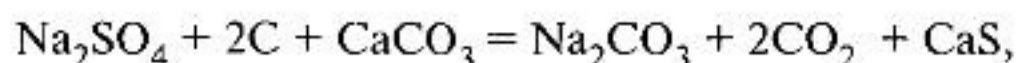
Люди античности знали и использовали в своей жизни многие продукты: серу, природную соду, уксус, зажигательные смеси, минеральные и растительные краски, растительные масла. В древнем Китае было известно получение бумаги, красителей, сахара. Финикийцы производили пурпур. Индейцы доколумбовых времен упаривали природные соки. Древние ремесла включали все известные на сегодняшний день единичные процессы технологии: гидравлические, механические, тепловые, диффузионные, химические и биохимические. В XIV в. Европа узнала черный порох, его изобретение связывают с именем монаха Бертольда Шварца.

Алхимики не только закрепили в сознании человечества термин «химия», известный по греческим письменным источникам с середины V в., не только произвели новые продукты, включающие серную, азотную, мышьяковистую кислоты, сулему, нашатырь, они дали толчок к развитию новых ветвей науки — химии благородных металлов и фармацевтической химии. Началась эпоха химии как науки, пришло время собирать, описывать, систематизировать и анализировать накопленный опыт. Арабский алхимик Абу-ар-Рази в «Книге тайн» (X в.) описал различные химические аппараты и процессы: кальцинации (обжига), растворения, сгущения, фильтрования, дистилляции, амальгамирования; классифицировал вещества на землистые (минеральные), растительные и животные. Пришло время технологии на уровне промыслов и мануфактур.

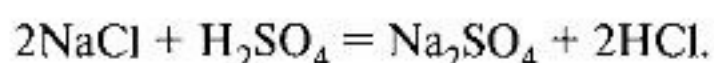
К середине XVI в. в России уже известны промыслы по изготовлению пороха, красок, селитры, соды, серной кислоты, «серы горючей», канифоли, воска и др. К старинным российским промыслам, так или иначе причастным к химической технологии, следует отнести варку поваренной соли, обжиг древесного угля, смолокурение. В 1745 г. на реке Ухта построен первый нефтеперерабатывающий завод по производству осветительного керосина и смазочных масел, в 1873 г. на Тентелевском заводе в Петербурге заработала установка по производству серной кислоты из серы. Все это подробно описано в шести томах «Истории химических промыслов и химической промышленности России», подготовленных профессором П.М. Лукьяновым (М., 1948–1965).

Во второй половине XVIII в. устанавливаются качественно новые отношения между химической наукой и химическим производством: на базе фундаментальных наук рождается наука о химической техно-

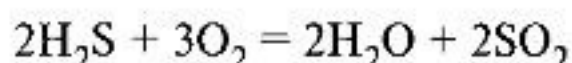
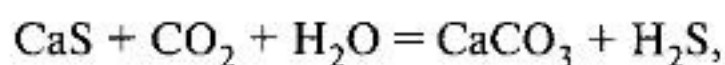
логии. Химическая промышленность, в современном ее понимании, ведет отсчет от разработки в 1789 г. французским химиком Н. Лебланом метода получения синтетической соды по реакции



что потребовало интенсивного развития производства серной кислоты для получения сульфата натрия:



Возникла проблема утилизации хлороводорода — появилось производство соляной кислоты. Затем на промышленном уровне была решена проблема утилизации твердых и газовых отходов в производстве соды:



и далее до получения серной кислоты. Процесс вышел замкнутым по сере ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$) и с утилизацией выброса CO_2 .

Расширение гаммы продуктов потребления, получаемых химическими способами, стремление получать более дешевые продукты привело к созданию качественно новых — непрерывных, экономичных технологий. Проблемы, связанные с интенсификацией земледелия, вызвали к жизни создание технологий по производству минеральных удобрений сначала фосфатных, затем калийных и, наконец, азотных. Последние требовали простейшей переработки неограниченного по запасам сырья — азота воздуха. Синтез аммиака по методу Габера-Боша открыл новый этап развития химической технологии, когда от стехиометрических уравнений как базы создания процесса исследователи перешли к термодинамическим и кинетическим расчетам вероятности и скорости реализации технологических процессов.

С начала XX в. началось интенсивное развитие промышленной химии. Разработки процессов проводятся с использованием материальных и тепловых балансов, термодинамических расчетов. Создаются новые промышленные процессы: производство серной кислоты из колчедана (1903 г., Тентелевский завод), производство азотной кислоты через окисление аммиака (1915–1917 гг., инж. И.И. Андреев, г. Донецк), производство синтетического каучука по способу С.В. Лебедева (1932 г.). Химики В.Н. Ипатьев и Н.Д. Зелинский заложили научные основы каталитических превращений высококипящих углеводородов — процессов вторичной переработки нефти. Разработка этих процессов фактически определила их технологию на все столетие.

Основное развитие получают исследования гидромеханических, тепловых, массообменных процессов, обеспечивающих переработку исходных веществ в продукты, и создаются совершенные аппараты для их проведения. В 30-х годах были достигнуты успехи в изучении элементарных актов и кинетики химических превращений, что послужило началом кинетических расчетов промышленных химических реакторов. Тогда инженером Государственного института проектирования химических производств М.Г. Слинько впервые был проведен расчет серноокислотного контактного реактора с использованием современных даже по сегодняшней оценке методов.

Во второй половине XX в. основное внимание уделяется технологическим операциям в их совокупности. Развитие человеческого общества привело к необходимости не просто производить продукт, а делать это наиболее экономным путем и так, чтобы не навредить окружающей среде.

Вместе с химическими промыслами и промышленностью с начала XIX в. в России формируется и развивается система инженерно-химического образования. В 1804 г. в университетах Москвы, Казани, Харькова организованы кафедры технологии, а с 1803 г. в рабочем плане Петербургского педагогического института появился курс «Химическая технология», образован технологический кабинет. Одноименный курс в Московском университете в 1806 г. начал читать проф. И.А. Двигубский, объединив и систематизировав накопленный к тому времени материал. Несколько позже, в 1837 г. Петербургский технологический институт выпустил первую группу инженеров-химиков. В эти годы выходят первые русские учебники по химической технологии: И.А. Двигубский «Начальные основания технологии, или краткое показание работ на заводах и фабриках производимых» (М., 1807–1808); Ф. Денисов «Пространное руководство общей технологии, или к познанию всех работ, средств, орудий и машин, употребляемых в разных технических искусствах» (М., 1828). Можно считать, что это — первые отечественные издания, прообразы будущего курса «Общая химическая технология». Растущий общественный интерес к развитию производства подчеркивают специальные периодические издания такие, как «Технологический журнал, или собрание сочинений, относящихся к технологии» (1804–1826), «Новый магазин естественной истории, физики, химии и сведений экономических» (1826–1829), «Указатель открытий по физике, химии, естественной истории и технологии» (1824–1832).

Первая специализированная химико-технологическая лаборатория была организована по проекту Р.Х. Геймана в Московском университете в 1834 г. В разные годы ее возглавляли химики М.Я. Киттары, И.П. Архипов, В.В. Марковников, Н.Н. Любавин.

В конце XIX в. в России произошло сосредоточение химической промышленности, работали не только мелкие, небольшие заводишки, но и такие хорошо организованные производства основной химии, как Тентелевский, Бондюжский заводы, однако в целом химическая промышленность не играла заметной роли в экономике страны.

Мощный импульс развитию химической промышленности был дан в 1920–1932 гг. Создана отрасль минеральных удобрений (включая производство серной, азотной кислот и аммиака), построены крупные заводы по выпуску химических волокон, синтетического каучука, строительных и оборонных материалов, пластмасс и синтетических смол. Следующий период интенсивной химизации народного хозяйства нашей страны был предпринят в 1959–1970 гг. Были задействованы огромные мощности в производстве сложных и комплексных удобрений, нефтехимии, производствах целлюлозы, цемента. Значительный вклад в развитие химической технологии и создании химической промышленности внесли видные ученые нашей страны: Г.С. Петров, Н.Д. Зелинский, П.А. Каблуков, Н.Ф. Юшкевич, П.А. Тищенко, В.Н. Шульц, Н.Н. Ворожцов, А.Г. Касаткин, П.М. Лукьянов, Н.М. Жаворонков, Г.К. Боресков, М.М. Дубинин, И.И. Китайгородский, В.В. Кафаров и многие другие.

В 1920 г. на базе Московского промышленного училища был организован Московский технологический институт им. Д.И. Менделеева (в дальнейшем — Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, а с 1992 г. — Российский Химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева). Основатель института И.А. Тищенко полагал, что главное отличие высшего химико-технологического образования от университетского и политехнического должно заключаться в том, что его сердцевиной, основной спецификой должны быть инженерно-технологические дисциплины и, в первую очередь, курс процессов и аппаратов химической технологии и курс общей химической технологии.

Это, как выяснилось позже, было тем недостающим звеном, которое завершило систему подготовки инженеров-технологов, связав в единое целое общенаучную и общепромышленную подготовку со специально-технологической. Кафедрой общей химической технологии (ОХТ) МХТИ им. Д.И. Менделеева руководили профессора М.П. Дукельский, Н.М. Жаворонков, А.Е. Маковецкий, П.М. Лукьянов, Д.А. Кузнецов, А.Г. Амелин.

В 1940 г. кафедрой ОХТ Военной Академии Химической Защиты Рабоче-крестьянской Красной армии им. К.Е. Ворошилова был издан фундаментальный учебник «Общая химическая технология» под ред. проф. С.И. Вольфовича (М., 1946). Автор отмечал, что «химическая технология как наука, до сих пор еще не перешла из стадии описатель-

ной, содержащей весьма обширные, но недостаточно систематизированные материалы, в стадию глубокого физико-химического и инженерного ее изучения». Переход от описательного характера химико-технологических процессов к физико-химическому и инженерному анализу был осуществлен в учебнике «Общая химическая технология» под ред. И.П. Мухленова и Д.А. Кузнецова (М., 1970); этот учебник выдержал несколько изданий. В дальнейшем коллектив кафедры ОХТ МХТИ им. Д.И. Менделеева стал инициатором в становлении и развитии принципиально нового курса общей химической технологии с углубленным изучением физико-химии и инженерного дела с использованием методов математического моделирования. В становлении нового курса решающий вклад внесли профессора И.П. Мухленов, А.Г. Амелин, В.И. Ксензенко, В.А. Шорманов при активном участии ведущих преподавателей этой дисциплины почти всех вузов бывшего СССР.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Определите, что такое химическая технология, и разъясните это определение.
2. Что является объектом изучения химической технологии?
3. В каких случаях используется термин «химическая технология», кроме его основного понимания как науки?
4. Предложите классификацию химической технологии по таким признакам: промышленные отрасли, используемое сырье, продукты производства.
5. Каких известных химиков и химиков-технологов (отечественных и зарубежных) Вы знаете, и что они сделали для развития химической промышленности?
6. Что является объектом изучения в курсе «Общая химическая технология» и знания каких предшествующих циклов учебных дисциплин особенно необходимы для изучения курса?

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

2.1. ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Объектом исследования химической технологии является химическое производство.

Химическое производство — совокупность процессов переработки сырья в нужные продукты с использованием химических превращений, осуществляемых в предназначенных для этого машинах и аппаратах.

Собственно совокупность операций и процессов переработки сырья в продукты называют технологическим процессом.

Химико-технологический процесс — последовательность химических и физико-химических процессов целенаправленной переработки исходных веществ в продукт.

Поясним это определение на примере промышленного синтеза аммиака из азота и водорода. Аммиак образуется в *химическом процессе* при протекании химической реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Превращение осуществляют при температуре 700–850 К и давлении 30 МПа. Из-за обратимости реакции исходная азотоводородная смесь не может превратиться полностью, и прореагировавшая смесь содержит как продукт реакции — аммиак, так и непрореагировавшие азот и водород. Образовавшийся аммиак необходимо выделить. Для этого прореагировавшую смесь охлаждают, и сконденсированный аммиак отделяют от газообразных компонентов. Конденсация — *физико-химический процесс* в промышленном синтезе аммиака. Непрореагировавшие N_2 и H_2 возвращают в реактор. Для повышения давления, а также для циркуляции газов необходимо их сжатие, что является *механическим процессом*. Нагрев и охлаждение потоков, осуществляемые при этом, — *теплообменные процессы*. Совокупность указанных операций в их последовательности, реализующих промышленное получение аммиака (продукта) из водорода и азота (исходные вещества), есть *химико-технологический процесс синтеза аммиака*.

Но для того, чтобы иметь исходные вещества для синтеза аммиака, надо сначала получить водород из природного газа и воды, а азот выделить из воздуха. Совокупность процессов и операций для превращения природного газа, воды и воздуха в аммиак, — *химико-технологический процесс производства аммиака* из природных материалов. Как часть он включает в себя и химико-технологический процесс синтеза аммиака. Можно также описать последовательность операций и процессов превращения природного газа, воды и воздуха в азот и водород — *химико-технологический процесс производства азотоводородной смеси*.

Как видно, химико-технологический процесс может быть представлен как для производства в целом, так и для его отдельных частей.

В зависимости от основного назначения, в совокупном химико-технологическом процессе выделяют несколько видов отдельных процессов и операций, для проведения которых предназначены соответствующие аппараты или машины.

Механические и гидромеханические процессы — перемещение материалов, изменение их формы и размеров, сжатие и расширение, смешение и разделение потоков. Все они протекают без изменения химического и фазового состава обрабатываемого материала. Для проведения этих процессов предназначены транспортеры, питатели, дробилки, диспергаторы, формователи, компрессоры, насосы, смесители, фильтры.

Теплообменные процессы — нагрев, охлаждение, изменение фазового состояния. Химический состав веществ в них не меняется. Они протекают в теплообменниках, кипяильниках, конденсаторах, плавилках, сублиматорах.

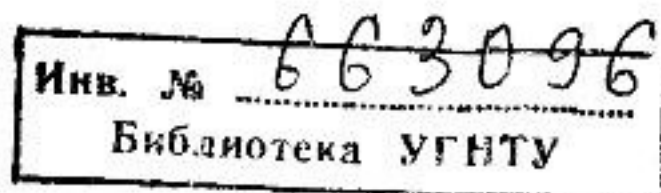
Массообменные процессы — растворение, кристаллизация, сушка, дистилляция, ректификация, абсорбция, экстракция, десорбция, которые представляют собой перенос вещества внутри фазы или между фазами, вызванный градиентом его концентраций и протекающий без изменения химического состава. Для этого служат: кристаллизаторы, сушилки, дистилляторы, ректификаторы, абсорберы, экстракторы, десорберы.

Химические процессы — процессы, вызывающие коренное изменение химического состава веществ в химических реакторах.

Кроме указанных основных процессов в химическом производстве осуществляются также:

энергетические процессы, которые заключаются во взаимном преобразовании различных видов энергии (тепловой, механической, электрической) в турбинах, генераторах, моторах;

информационно-управляющие процессы, отвечающие за получение и передачу информации о состоянии потоков и веществ, выработку и передачу сигналов на пульт управления процессами. К информационно-управляющим устройствам относятся: датчики состояния



потоков и оборудования (температуры, давления, состава, скорости вращения двигателей и т.д.), сигнальные и информационные системы, системы автоматического регулирования, включающие управляющие вычислительные машины, и др.

Часто в каком-либо процессе имеют место одновременно два явления или более. В таких случаях процесс следует классифицировать по его основному назначению. Например, сжатие газа в компрессоре сопровождается его нагревом, но по основному назначению это процесс механический. В детандере сжатый газ совершает механическую работу, сильно охлаждаясь. По назначению это процесс теплообменный, предназначенный для выработки холода.

Исследование и разработка вышеперечисленных процессов и их совокупности — химико-технологического процесса — основная профессиональная область деятельности химика-технолога.



2.2. СТРУКТУРА, СОСТАВ И КОМПОНЕНТЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Химическое производство должно быть организовано таким образом, чтобы соблюдались следующие требования:

- получение в производстве необходимого продукта;
- экологическая безопасность;
- безопасность и надежность эксплуатации оборудования;
- максимальное использование сырья и энергии;
- максимальная производительность труда.

Общая структура химического производства включает в себя функциональные части, представленные на рис. 2.1.

Поз. 1–3 на рис. 2.1 — собственно химическое производство, в котором сырье перерабатывается в продукт.

Подготовка сырья (поз. 1 на рис. 2.1) включает его предварительную обработку: измельчение, очистку от примесей, смешивание компонентов, нагревание и т.д.

Подготовленное сырье проходит ряд превращений — его *переработку* (поз. 2 на рис. 2.1), в результате чего образуется *основной* продукт производства. Поскольку исходное природное сырье, как правило, содержит примеси, вызывающие образование побочных продуктов, приходится *выделять* основной продукт из образовавшейся смеси, *очищать* его от примесей (поз. 3 на рис. 2.1).

Отходы производства, или невостробованные продукты переработки сырья, могут содержать как вредные вещества, которые могут загрязнять окружающую среду, так и полезные, которые нецелесообразно выбрасывать, поэтому особое внимание необходимо уделять суще-

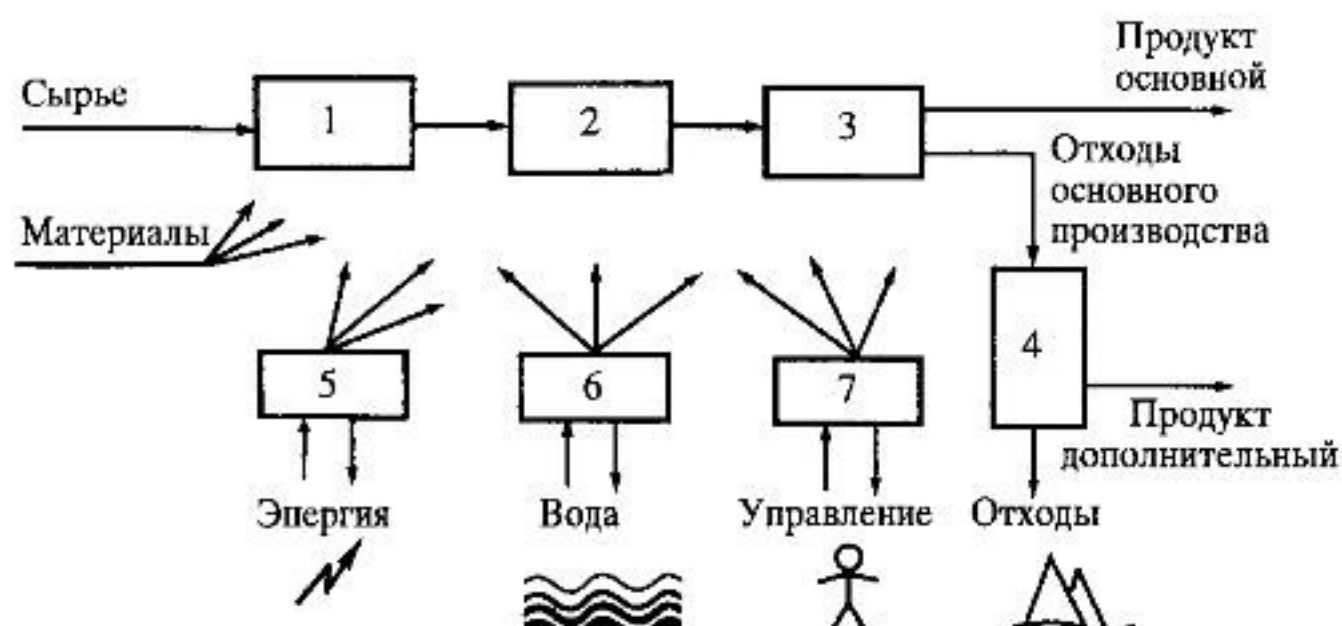


Рис. 2.1. Структура и функциональные элементы химического производства:

1 — подготовка сырья; 2 — переработка сырья; 3 — выделение основного продукта; 4 — санитарная очистка и утилизация отходов; 5 — энергетическая система; 6 — подготовка вспомогательных материалов и водоподготовка; 7 — система управления

ственным элементам химического производства — *санитарной очистке и утилизации отходов* (поз. 4 на рис. 2.1).

Санитарная очистка, или обезвреживание отходов, — перевод токсичных составляющих в безвредные, с последующим удалением их из производства. Наиболее рациональным является превращение отходов основного производства в *дополнительный* полезный продукт с тем, чтобы, если и не исключить, то существенно уменьшить количество ненужных отходов.

Предприятия химической промышленности достаточно энергоемки: для обеспечения переработки сырья в конечные продукты расходуется около 15% всех вырабатываемых энергоресурсов. *Энергетическая система* — важный и сложный элемент химического производства (поз. 5 на рис. 2.1). Расход энергии, потребляемой непосредственно для получения продукта, в несколько раз меньше расхода, обеспечивающего условия его производства. Кроме того, нередко химические превращения сопровождаются выделением энергии (экзотермические реакции), и в энергетической системе, кроме обеспечения распределения энергии по стадиям переработки, должна быть предусмотрена возможность вторичного использования выделяемой энергии для нужд производства.

Кроме энергии в химическом производстве используются *вспомогательные материалы* для обеспечения протекающих процессов. К ним относятся, например, сорбенты для очистки и выделения продук-

тов, вещества, с помощью которых создается среда, необходимая для протекания процессов. Особое место занимает *вода*. Она используется для охлаждения технологических потоков, выработки пара, растворения и разбавления веществ, и ее потребление может быть значительным. Подготовка вспомогательных материалов и особенно водоподготовка (поз. 6 на рис. 2.1) — также очень важная и сложная часть химического производства. Поскольку вспомогательные материалы и вода обеспечивают технологический процесс, но, как правило, не входят в конечные продукты производства, система подготовки должна предусмотреть восстановление их свойств после проведения цикла операций с их участием с последующим возвращением в производство.

Сложное химическое производство невозможно эксплуатировать без *системы управления* (поз. 7 на рис. 2.1). Она обеспечивает контроль состояния производства, проведение процессов при оптимальных условиях, защиту от нежелательных или аварийных ситуаций, пуск и остановку сложной системы. Этот элемент представляет собой автоматизированную систему управления технологическим процессом (АСУТП).

Теперь можно определить *компоненты химического производства*.

Переменные компоненты постоянно потребляются или образуются в производстве. К ним относятся:

- *сырье*, поступающее на переработку;
- *вспомогательные материалы*, обеспечивающие технологический процесс;
- *продукты* (основной и дополнительный) — как результат переработки сырья; продукты производства далее могут использоваться как продукты потребления, после чего они теряют первоначальные свойства и превращаются в отходы, и как полупродукты для их дальнейшей переработки в другие продукты;
- *отходы производства* — не подлежащие дальнейшей переработке вещества и материалы, удаляемые затем в окружающую среду;
- *энергия*, обеспечивающая функционирование производства.

Постоянные компоненты закладываются в производство (оборудование, конструкции) или участвуют в нем (персонал) на весь или почти весь срок его существования. Они включают:

- аппаратуру (машины, аппараты, емкости, трубопроводы, арматура);
- устройства контроля и управления;
- строительные конструкции (здания, сооружения);
- обслуживающий персонал (рабочие, аппаратчики, инженеры и другие работники производства).

Последний компонент требует особого внимания как социальная составляющая производства.

В компоненты конкретного производства не входят элементы инфраструктуры, как не участвующие непосредственно в производстве продукта, но необходимые для его функционирования.

Рассмотрим *состав химического производства*, обеспечивающий его функционирование как производственной единицы:

- 1) собственно химическое производство;
- 2) хранилища сырья, продуктов и других материалов;
- 3) система организации транспортировки сырья, продуктов, вспомогательных материалов, промежуточных веществ, отходов;
- 4) дополнительные здания, сооружения;
- 5) обслуживающий персонал производственного подразделения;
- 6) система управления, обеспечения и безопасности.

Собственно химическое производство было представлено выше.

Назначение хранилищ сырья, продуктов и других материалов понятно: при непрерывном производстве доставка сырья и отгрузка продуктов происходит периодически, да и обеспечить стабильность производства возможно при наличии определенного запаса. Нередко хранилища представляют собой технически сложные сооружения. Аммиак — один из продуктов азотной промышленности — хранится в конденсированном состоянии (в газообразном состоянии его объем в 7–8 тысяч раз больше) под давлением 1–2 МПа. Его испарение может привести к разрыву емкости, что обуславливает необходимость поддержания в ней определенной температуры и отвода испаряющегося аммиака обратно в хранилище. Даже хранение, казалось бы, безопасных веществ, например, удобрений требует обеспечения особых условий. В непрерывных крупнотоннажных производствах продукт на складе хранится «внавал». Несоблюдение режима влажности может привести к его слипанию, а неизбежные процессы разложения, в том числе и примесей, как бы мало их ни было, могут привести к саморазогреву большой засыпанной массы и далее — к самовозгоранию. Особое внимание должно быть уделено хранению горючих и токсичных веществ.

Отдельными сооружениями на производстве являются устройства транспортировки веществ и материалов, играющие роль доставки сырья из хранилищ к собственно производству и продуктов в соответствующие хранилища, разгрузки поступающего сырья и отгрузки продукта. Здесь также высоки требования к технике безопасности, механизации и автоматизации этих процессов.

Для обеспечения производства могут понадобиться дополнительные здания и сооружения такие, как управление цехом, мастерские, бытовки, гараж, цеховая проходная. Конструктивно они могут совме-

щаться с основными строительными конструкциями.

Обслуживающий персонал, кроме занятых непосредственно в производстве продукта, включает работников других подразделений и служб: хозяйственных и финансовых, ремонтных и уборочных, лаборатории контроля производства и продуктов и др.

Система управления и безопасности персонала обычно обеспечивается администрацией на основе соответствующей нормативной технической и управленческой документации.

■ 2.3. ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Определение полезности и эффективности химического производства и технологического процесса в нем производится по разным показателям, которые выделяют в основные группы.

Технические показатели определяют качество химико-технологического процесса.

Производительность (мощность) производства — количество получаемого продукта или количество перерабатываемого сырья в единицу времени

$$П = G/t,$$

где $П$ — производительность; G — количество получаемого продукта или перерабатываемого сырья за время t .

Обычно производительность выражают в количестве продукта за 1 ч или 1 сут, показывая максимальную возможность производства в непрерывном режиме. Производительность за длительный срок работы (один год) учитывает плановые остановки производства. Поэтому для химических производств для связи часовой или суточной производительности с годовой принимают, что производство работает 8000 ч или 330 суток в году.

Значение $П$ зависит, конечно, от конкретного производства. Крупнотоннажные производства выпускают десятки и сотни тысяч тонн продукта в год. Например, серной кислоты производится 360–500 тыс. т в год (1080–1500 т/сут), аммиака — до 450 тыс. т в год (1360 т/сут). Установки первичной переработки нефти потребляют до 2 млн. т сырья в год. В малотоннажных производствах (реактивы, редкие металлы, продукты тонкого органического синтеза) производительность составляет килограммы, и даже граммы продукта в час.

Расходный коэффициент показывает количество затраченного сырья, материалов или энергии на производство единицы продукта. Его размерность очевидна: [кг сырья/т продукта], [м³ сырья/кг продукта], [кВт·ч/кг продукта], [Гкал/т продукта] и т.д. Расходный коэф-

фициент показывает затраты на производство продукта, однако не отражает эффективности использования расходуемых компонентов. Последнее определяется выходом продукта.

Выход продукта — отношение реально получаемого количества продукта из использованного сырья к максимальному количеству, которое теоретически можно получить из того же количества сырья.

Например, на получение 1 т HNO_3 реально расходуется 290–296 кг NH_3 , хотя теоретически его требуется 270 кг. Выход продукта составляет 91–93%. Неполнота выхода продукта зависит от неполноты превращения, потерь, наличия примесей.

Интенсивность процесса — количество перерабатываемого сырья или образуемого продукта в единице объема аппарата в единицу времени. Этот показатель характеризует интенсивность протекания процесса в технологическом аппарате и совершенство его организации.

Удельные капитальные затраты — затраты на оборудование, отнесенные к единице его производительности. Для организации производства необходимы единовременные затраты на аппараты, машины, трубопроводы, сооружения и прочее, т.е. капитальные затраты. Этот технический показатель характеризует эффективность организации процесса в отдельных аппаратах и в производстве в целом, совершенство используемых конструкций и выражается в натуральных величинах (например, [т металла/1000 т продукта в сут]) или в денежном выражении.

Качество продукта определяет его потребительские свойства и товарную ценность и оценивается разными характеристиками, такими как: содержание (состав и количество) примесей, физические и химические показатели, внешний вид и размеры, цвет, запах и прочее. Определяется следующими документами: ГОСТом (Государственный отраслевой стандарт), ТУ (технические условия), сертификатом качества.

Экономические показатели определяют экономическую эффективность производства.

Себестоимость продукции — суммарные затраты на получение единицы продукта. Себестоимость складывается из следующих расходов: затраты на сырье, энергию, вспомогательные материалы; единовременные, капитальные затраты, распределяемые равномерно на срок эксплуатации оборудования; затраты на оплату труда работников. Общая структура себестоимости C :

$$C = (\sum \Pi_i G_i + kZ_k + Z_v)/G_n,$$

где Π_i и G_i — цена и количество израсходованных сырья, энергии, материалов на производство продукта в количестве G_n ; Z_k — капитальные затраты; k — коэффициент окупаемости капитальных затрат (их доля, отнесенная на время производства продукта; в среднем для химичес-

ких производств $k = 0,15$ в расчете на годовую производительность); Z_T – оплата труда.

Себестоимость имеет денежное выражение.

Производительность труда – количество продукции, произведенной в единицу времени в пересчете на одного работающего; характеризует эффективность производства относительно затрат труда.

Экономические показатели рассчитываются на основе технических показателей. Некоторые из них (производительность, расходные коэффициенты, удельные капитальные затраты) можно представить в денежном выражении. Эти и экономические показатели также называют техноэкономическими.

Эксплуатационные показатели определяют влияние отклонений от регламентированных условий и состояний, возникающих при работе производства, на показатели процесса, возможность управления им.

Надежность характеризуют средним временем безаварийной работы либо числом аварийных остановов оборудования или производства в целом за определенный отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации и обслуживания.

Безопасность функционирования – вероятность нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде, населению.

Чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации определяется отношением изменения эксплуатационных показателей к этим отклонениям.

Управляемость и регулируемость характеризуют возможностью поддержания показателей процесса в допустимых пределах. Эти показатели определяют величину допустимых изменений условий процесса и управляющих параметров, обеспечивающих поддержание показателей процесса в допустимых условиях.

Социальные показатели определяют комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду.

Безвредность обслуживания оценивается сопоставлением санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности, запыленности, уровню шума и др.

Степень автоматизации и механизации определяет долю ручного и тяжелого труда в производстве.

Экологическая безопасность – степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

Перечень основных показателей химического производства свидетельствует о том, насколько высоки требования к качеству его разра-

ботки, проектирования, создания и эксплуатации. Нередко достижение наилучших результатов по каждому из этих требований вступает в противоречие друг с другом. Необходимы компромиссные решения. Поэтому инженер-технолог должен обладать не только обширными разносторонними знаниями, но и высокой культурой.

2.4. СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сырье (переменный компонент производства) — вещества и материалы, подвергшиеся ранее воздействию труда и предназначенные для дальнейшей переработки.

Это определение можно пояснить на примере: нефть, прежде чем использовать ее в качестве сырья, необходимо добыть из месторождения.

Сырьевые ресурсы — источники сырья для переработки в промышленном производстве.

Источниками сырья для химической промышленности являются природные материалы, полупродукты и вторичное сырье (рис. 2.2).

Источником **природных материалов** является окружающая нас среда — земные недра, гидросфера и атмосфера; растительный и животный мир.

Промышленные природные материалы классифицируют:

1) по происхождению: минеральные, растительные и животные;



Рис. 2.2. Сырьевые ресурсы химической промышленности

- 2) по запасам: невозобновимые и возобновимые;
- 3) по химическому составу: неорганические и органические;
- 4) по агрегатному состоянию: твердые, жидкие и газообразные.

Минеральное сырье — добываемые из земных недр полезные ископаемые для дальнейшей переработки в промышленности в требуемые продукты. Они залегают в литосфере на глубине до 10 км и представляют собой различные минеральные ассоциации в виде осадочных, изверженных и метаморфических горных пород. Многие элементы входят в химический состав литосферы, но лишь восемь из них составляют основную массу. Ниже приведено их примерное содержание в % (мас.):

O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg
47	28	9	5	4	3	3	2

Остальных элементов содержится менее 1%.

Минеральное сырье принято делить на три вида: рудные, нерудные и горючие ископаемые.

Рудное минеральное сырье представляет собой горные породы и минералы, содержащие извлекаемые металлы. В ходе переработки многих видов рудного сырья наряду с металлами производят также химические продукты. Классический пример — получение серной кислоты при производстве меди, цинка, никеля из серосодержащих руд.

Нерудное минеральное сырье — не содержащие металлы горные породы, или содержащие в количествах, не пригодных для получения этих металлов заводским путем. Из этого вида сырья производят используемые в производстве химические, строительные и другие материалы. Галит (поваренная соль NaCl) — нерудное сырье в производстве каустической соды NaOH и хлора; серный колчедан (пирит FeS_2) и сера — в производстве серной кислоты; апатит и фосфорит (группа фосфорсодержащих минералов, например, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) — в производстве фосфорной кислоты.

Горючее минеральное сырье содержит в своем составе углерод, поэтому его также называют углеродсодержащим. К этому виду сырья относят угли, нефть, горючие сланцы, природный газ. Они способны сгорать в кислородсодержащей среде и потому служат источниками тепловой энергии. Из-за этого их также называют топливным сырьем. Горючее минеральное сырье — основа для очень широкой гаммы продуктов химических производств. Нефть — смесь предельных и непредельных, алициклических и ароматических и др. углеводородов — является сырьевой базой для группы химических производств, вырабатывающих бензин, мазут, моторное и дизельное топливо, обобщенно называемых нефтепереработкой. Природный газ используется как сырье в производстве удобрений, пластических масс и других продуктов хими-

ческой промышленности. Уголь, природный газ, сланцы перерабатывают в разнообразные промежуточные продукты для процессов органического синтеза и других химических производств. Значительный интерес в последнее время вызван к углю как сырью, альтернативному нефти, разработаны методы его превращения в жидкие углеводороды (их смесь иногда называют «искусственная нефть»), моторное топливо.

Воздух и вода. Не только литосфера является сырьевой базой химической промышленности. Условно принимают, что земная кора включает атмосферу до высоты 15 км, гидросферу и литосферу, поэтому воздух атмосферы и вода гидросферы также являются сырьем химической промышленности. Компоненты воздуха — азот (его содержание около 79%) и кислород (около 21%) — используют для производства аммиака, а также во многих окислительных процессах. Вода не только непосредственно является реагентом во многих химических процессах, но и служит источником получения водорода и кислорода. Из высококонцентрированных соляных растворов (рапы) морских заливов (лагун) получают йод и бром. Также воду применяют как вспомогательный материал для приготовления растворов твердых, жидких и газообразных веществ, в качестве абсорбента при очистке газов.

Растительное и животное сырье имеет происхождение, соответствующее их названию. Растительное включает древесину, картофель, подсолнечник, сахарную свеклу, хлопок, лен, коноплю, отходы первичной обработки сельскохозяйственной продукции (подсолнечная, хлопковая лузга). Животное представляет собой шерсть, кожу, жиры. Растительное сырье претерпевает следующие превращения: переработка его высокомолекулярных компонентов в неизменном или модифицированном виде (производство пластмасс, волокон); пиролиз с получением газообразных и жидких продуктов (оксид углерода, водород, масляные фракции); каталитическое, в частности, ферментативное, расщепление полимерных компонентов с образованием органических продуктов (этанол, фурфурол, фенолы, кормовой белок и др.). Растительное и животное сырье перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье), в бытовые и технические продукты.

Невозобновимое сырье не восстанавливается совсем или восстанавливается значительно медленнее, чем расходуется. К нему относится минеральное сырье, использование которого неизбежно приводит к его исчерпыванию. Уже сейчас очевидно истощение ресурсов природной нефти в ближайшие десятилетия при ее добыче современными темпами. Практически исчерпаны природные запасы селитры как источника связанного азота, с начала столетия его получают из свободного азота воздуха в виде аммиака.

Возобновимое сырье включает в себя и растительное и животное, некоторые виды минерального сырья (например, соли, осаждающие-

ся в озерах и морских лагунах). Растениями земного шара методом фотосинтеза ежегодно связывается $2 \cdot 10^{11}$ т углерода, идущего на воспроизводство растительного и животного сырья. Восстановление возобновимого сырья идет с разной скоростью, однако его темпы должны соответствовать темпам его расхода. Иначе оно станет невозобновимым.

Полупродукты — вещества и материалы, являющиеся продуктом в одном производстве и исходным в другом.

Например, продукт производства аммиак может выступать в качестве *продукта потребления* — удобрения, непосредственно вносимого в почву, так и *полупродукта* — сырья для производства азотной кислоты. В свою очередь, азотная кислота может быть продуктом потребления, например, в текстильной промышленности, и полупродуктом — сырьем в производстве селитры. На рис. 2.3 показаны возможные пути использования аммиака, полученного из природного сырья.

Бензол, продукт переработки нефти или угля, является полупродуктом — сырьем в производстве алкилбензолов.

Масла, извлекаемые из растительного сырья, в дальнейшем используют в производстве мыла, лакокрасочных материалов, вспомогательных веществ для легкой промышленности.

Нефть как сложная многокомпонентная смесь углеводородов является самым многоассортиментным минеральным сырьем. Продукты нефтепереработки — исходные вещества для многочисленных технологических процессов нефтехимической промышленности и производств органического синтеза. На рис. 2.4 приведена схема использования нефтяного сырья в производстве полимерных материалов. Более подробно пути переработки нефти обсуждены в главе 6.



Рис. 2.3. Использование синтетического аммиака

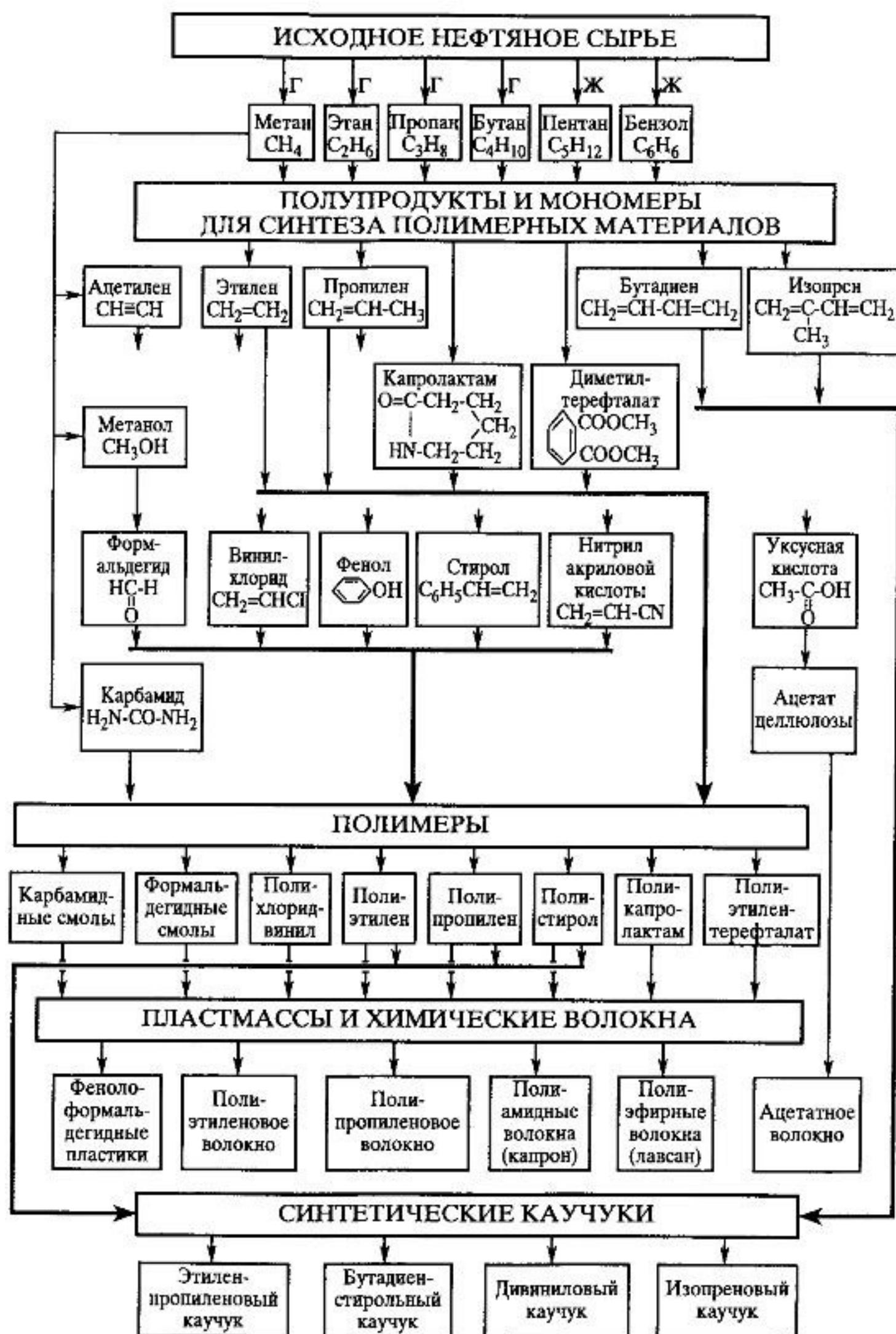


Рис. 2.4. Использование нефтяного сырья в производстве полимерных материалов

В абсолютном большинстве производств исходными веществами являются полупродукты. Поэтому обычно и природные материалы, и полупродукты называют первичным сырьем.

Вторичное сырье — исходные в производстве вещества и материалы, являющиеся отходами других производств и потребления. Их источниками являются отходы производства и отходы потребления.

Отходы производства — остатки сырья и вспомогательных материалов, которые утратили свои первоначальные качества, а также продукты, не являющиеся целью производственного процесса.

Отходы потребления — бывшие в употреблении вещества и изделия, восстановление которых экономически нецелесообразно.

Основные пути использования отходов производства и потребления в промышленном производстве следующие:

- 1) регенерация непрореагировавшего сырья и материалов с последующим возвратом в производство;
- 2) извлечение ценных компонентов как продуктов производства;
- 3) выделение компонентов и придание им с помощью специальных операций товарной ценности;
- 4) использование отходов в качестве вторичного сырья в других производствах или других отраслях промышленности.

Во всех случаях предполагается одно из двух назначений вторичного сырья как исходного компонента:

- а) вторичное сырье частично или даже полностью заменяет первичное в каком-либо производстве;
- б) на основе вторичного сырья создается новый химико-технологический процесс.

Очевидно, использование вторичного сырья сберегает природные ресурсы. Классическим примером является полная замена природной селитры на синтетическую, полученную из аммиака, производимого из природного газа и воздуха. Когда в 30-х годах возникла проблема с обеспечением удобрениями посева хлопчатника в Узбекистане, было создано производство селитры из воздуха и воды! Воздух служил сырьем для получения азота глубоким холодом, а вода — сырьем для получения водорода электролизом и источником энергии для этих энергоемких процессов. Этого было достаточно, чтобы синтезировать аммиак, из него — азотную кислоту и далее из аммиака и азотной кислоты — селитру, ценное удобрение. Другой пример: из отходящих газов цветной металлургии и процессов обессеривания нефти производится до 30% серной кислоты.

Химический состав и агрегатное состояние сырья определяют направления и способы его обработки.

Основные технологические процессы переработки сырья и получаемые из него продукты, естественно, зависят от химического состава сырья. Агрегатное состояние перерабатываемого материала определяет, в основном, метод его транспортировки и подготовки к переработке. Газообразное сырье поставляется к месту переработки в основном по газопроводам, жидкофазное — по трубопроводам или в цистернах (железнодорожных или автомобильных), твердое сырье перевозят наземным транспортом или доставляют, например, ленточными транспортерами.

Обогащение твердого сырья. Добываемое из недр земли сырье, кроме целевых компонентов, содержит бесполезные (пустая порода) и вредные примеси. В большинстве случаев содержание примесей относительно велико, поэтому приходится проводить обогащение сырья — отделение от него пустой породы. Оно необходимо для уменьшения затрат на переработку сырья, улучшает качество продукта и уменьшает транспортные расходы.

Полученные полезные ископаемые, как правило, сначала измельчают. Затем образующиеся зерна подвергают дальнейшему разделению, используя индивидуальные свойства компонентов породы.

Существуют различные способы обогащения сырья. Основные из них и примеры их применения следующие. Твердая порода, содержащая минералы различной прочности, образует при измельчении зерна различного размера, которые рассеивают на грохотах — ситах с отверстиями разных размеров (грохочение). Применяют при обогащении фосфатных руд.

Измельченные зерна минералов и пустых пород могут различаться своей плотностью. Их разделяют в определенных средах: в тяжелой жидкости, потоке воды или воздуха (гравитационное обогащение).

Используя различие зерен в магнитной проницаемости или в электрической проводимости, используют электромагнитное и электростатическое обогащение: проходя на транспортере магнитное или электрическое поле, фракции разделяются. Метод применяют для некоторых видов рудного сырья.

Флотация (англ. «float» — плавать на поверхности) наиболее широко применяемый способ обогащения. Он основан на различной смачиваемости водой частиц минерального сырья. Во флотационную машину поступает смесь воды и мелких частиц обогащаемой руды (пульпа) и подается воздух. Гидрофобные (не смачиваемые водой) частицы прилипают к пузырькам воздуха и выносятся вместе с ними на поверхность, образуя пену, которая удаляется специальным устройством. В пульпу добавляют специальные добавки, позволяющие регулировать смачиваемость частиц. Применяют для разделения полиметалличес-

ких сульфидных руд, отделения пустой породы от нефелина и обогащения многих других минералов.

Для обогащения используют также различие и других свойств компонентов минерального сырья, к которым относятся: плавкость (термическое обогащение), химическая активность (химическое обогащение), растворимость в некоторых жидкостях (экстракция). В промышленности эти способы применяются для обогащения твердого минерального сырья. Например, при нагревании серосодержащей руды легкоплавкая сера раньше других переходит в жидкое состояние и отделяется (термическое обогащение). Химическим обогащением удаляют балластные органические примеси при обжиге твердой породы. Экстракция — один из основных методов извлечения редких металлов из минерального сырья.

Разделение жидких и газовых смесей. Жидкие и газовые смеси разделяют, используя различия температур кипения, растворимости, сорбционных, химических и других свойств компонентов смеси.

Наиболее широко разделение таких смесей используется на нефтяных месторождениях. Нефть, представляющую собой смесь углеводородов с примесями кислородных, сернистых и азотистых соединений, разделяют перегонкой на составные части, или фракции, — бензин, лигроин, керосин, мазут и т.д. Сернистые соединения бензиновой фракции удаляют с использованием химического метода каталитической гидроочистки: сернистые соединения в паровой фазе гидрируют на катализаторе до сероводорода, который далее отделяется при конденсации.



2.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В химических производствах протекают разнообразные процессы, связанные с выделением энергии, с ее затратой, со взаимными превращениями и переходами энергии одного вида в другой. Энергия затрачивается на осуществление химических превращений, подготовку сырья, выделение продуктов, транспортировку материалов, сжатие газа и т.п.

В стоимостном выражении потребление энергии между процессами химического производства распределяется следующим образом: в химических реакторах — 5–40%, в массообменных процессах — 30–80%, в теплообменных процессах — 60–90%.

Более половины тепловой энергии на химических предприятиях расходуется на получение таких энергоемких продуктов, как химических волокон (10,5% от общего объема химической продукции), аммиака (9,5%), полимеров (8,2%), соды каустической (4,7%), капролактама (3,5%), карбамида (3,5%), метанола (2,5%).

Энергоемкость химического производства — расход энергии на единицу получаемой продукции — один из важнейших показателей эффективности производства. Энергию выражают в различных величинах (кДж, кВт·ч и других), в том числе в условных единицах массы (1 кг твердого топлива или 1 м³ газообразного с теплотой сгорания 29,3 МДж). Энергоемкость некоторых производств, выпускающих различные продукты нефтехимической промышленности, выраженная в т условного топлива (т у.т.) на получение тонны продукта — [т у.т./т], приведена ниже:

Этилен и пропилен	2,8—3,6
Стирол	6,8
Бутадиен	7,2
Полиэтилен и полипропилен	3,9

К основным видам энергии, применяемой в тех или иных химических производствах, относятся: тепловая, электрическая, механическая, световая и энергия других излучений и атомных превращений. Выбор того или иного вида энергии зависит от характера технологического процесса.

Тепловая энергия применяется:

- для обеспечения теплового режима технологического процесса, например, для проведения эндотермических превращений;
- для осуществления самых разнообразных тепловых процессов (нагрев, плавление, сушка, выпарка, дистилляция, тепловая десорбция);
- для получения в паровых и газовых турбинах механической энергии.

В качестве теплоносителей применяют топочные газы, получаемые сжиганием твердого, жидкого или газообразного топлива, водяной пар, горячую воду и другие жидкости (масло, расплавы солей и прочие).

К тепловой энергии относится холод — энергия охлаждающих потоков. Он вырабатывается при испарении жидкости (в холодильнике) или резком расширении газов (в детандере).

В химических предприятиях тепловую энергию получают непосредственно в производстве или из посторонних источников.

Электрическая энергия применяется:

- для собственно осуществления химико-технологического процесса, например, электрохимического (электролиз растворов и расплавов) или плазмохимического;
- для обеспечения проведения некоторых технологических процес-

сов, например, электротермических (плавление, нагревание, синтезы при высоких температурах);

- для процессов, связанных с использованием электрических полей и электростатических явлений (осаждение пыли и туманов, электрокрекинг углеводородов, электромагнитное обогащение руд);
- для получения в электроприводах различных машин и аппаратов механической энергии.

Электрическая энергия обычно поступает из постороннего источника и частично может вырабатываться в электрогенераторах, установленных на производстве.

Механическая энергия, получаемая из электрической или тепловой путем преобразования, применяется в следующих механических устройствах: дробилках, смесителях, мешалках, центрифугах, вентиляторах, насосах, транспортерах и др.

Световая энергия, преобразуемая в большинстве случаев из электрической, за последнее время приобретает все большее значение для реализации фотохимических реакций. Также она расходуется для автоматического контроля и управления технологическими процессами, в которых происходят фотоэлектрические явления, протекающие с превращением световой энергии в электрическую.

Энергию других видов излучений и атомных превращений используют для проведения радиационно-химических превращений и ядерно-химических реакций.

К *источникам получения энергии* химическим производством относятся:

- топливо, используемое для выработки тепловой энергии во внутренних производственных установках, например топках, горелках, пароперегревателях;
- теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) и другие внешние теплоэнергетические установки тепловой и электрической энергии;
- энергетические установки излучения.

Распределение топливно-энергетических ресурсов по источникам получения энергии на каждом химическом производстве индивидуально, например на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях на долю органического топлива (природный газ, мазут, горючие отходы) приходится 45%, тепловой энергии — 40% и электрической энергии — 15%.

По *исходным компонентам* источники энергии делятся на первичные и вторичные.

Первичными источниками энергии называют вещества, энергетический потенциал которых является следствием природных процессов и

не зависит от деятельности человека. К ним относятся: ископаемые горючие и радиоактивные вещества, нагретые до высокой температуры термальные воды, солнце, ветер, энергия вод рек, морей, океанов, растительные продукты биологической деятельности (древесина и другие растительные продукты). В химической промышленности используется в основном газообразное и жидкое топливо, а также теплота, получаемая от ТЭЦ и котельных установок самих предприятий.

По приведенной выше классификации первичные источники энергии можно подразделить на невозобновимые и возобновимые. К первым относят ископаемые горючие вещества (уголь, нефть, природный газ, сланцы). К остальным — все возможные источники энергии, являющиеся продуктами деятельности солнца и природных явлений и процессов на поверхности земли. В настоящее время в промышленности используют главным образом невозобновимые источники энергии, преимущественно газообразное и жидкое топливо.

Вторичными источниками энергии называют несущие энергетический потенциал вещества, которые являются продуктом деятельности человека, например: отходящие горючие органические вещества, отработанные горячие теплоносители промышленных производств (газ, вода, пар), нагретые вентиляционные выбросы, горячие и под давлением технологические потоки и другие.

Для определения энергетической ценности источники энергии их оценивают по количеству энергии (в киловатт-часах), получаемой при сжигании 1 кг или 1 м³ топлива. Энергетическая ценность некоторых видов топлива приведена ниже:

каменный уголь8,0 кВт·ч/кг,
кокс7,22 кВт·ч/кг,
торф4,0 кВт·ч/кг,
коксовый газ4,8 кВт·ч/м ³ ,
природный газ10,8 кВт·ч/м ³ ,
уран22,5·10 ⁶ кВт·ч/кг.

Целесообразность применения источников энергии определяется не только их энергетической ценностью, но и запасами в природе, географическим положением, доступностью и некоторыми другими факторами.

■ 2.6. ВОДА В ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Водные ресурсы земли включают мировой океан, атмосферную влагу, реки, озера, полярные льды и ледники, грунтовые воды, объем которых составляет 1389 млн. км³.

Ежедневно на нужды человечества расходуется до 7 млрд. т воды, что соответствует по массе общему количеству полезных ископаемых, добываемых за год.

Вода — обязательный компонент практически всех технологических процессов в промышленности и сельском хозяйстве. В промышленности основными потребителями являются химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная отрасли промышленности, черная и цветная металлургия, энергетика.

Первичными источниками водоснабжения промышленных предприятий служат поверхностные и грунтовые воды, которые составляют около 0,01% всей воды в гидросфере.

Используемая в производстве техническая вода делится на несколько разновидностей.

1. *Охлаждающая вода* служит для охлаждения жидких и газообразных продуктов в теплообменных аппаратах. Она не соприкасается с материальными потоками.

2. *Технологическая вода* в свою очередь подразделяется на средообразующую, промывающую и реакционную. Средообразующая вода используется для растворения и образования суспензий при обогащении природных материалов, переменении продуктов и отходов производства (гидротранспорт); промывающая вода — для промывки газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов; реакционная — в качестве реагента, а также агента при азеотропной отгонке. Технологическая вода непосредственно контактирует с материальными потоками.

3. *Энергетическая вода* используется при получении пара (для питания парогенераторов) и как рабочее тело при передаче теплоты от источника к потребителю (горячая вода).

Следует отметить, что приблизительно 75% воды, используемой в химической промышленности, расходуется на охлаждение технологической аппаратуры. Остальная вода применяется главным образом в качестве химического реагента, экстрагента, абсорбента, растворителя, реакционной среды, транспортирующего агента, питательной воды в котлах-утилизаторах.

Качество воды и требования к ней. Природная вода недостаточно чистая и без соответствующей обработки не может быть использована для промышленного водоснабжения. В 1 л пресной воды, как правило, содержится до 1 г солей. Кроме того, пресная природная вода содержит сложные природные органические соединения (гумус), твердые взвеси, коллоидные вещества и примеси биологического происхождения (микроорганизмы, водоросли и др.) и растворенные газы, количество которых зависит от водоема (река, озеро, водохранилище, канал, подземные воды). Состав воды влияет на кислотность, например, для рек и озер рН колеблется в пределах 5,0–8,5.

Содержание в природных водах различных примесей, как растворенных, так и находящихся в виде взвеси, является причиной образования отложений накипи и шлама на поверхности теплообменной аппаратуры и парогенераторов, что приводит к их коррозии и ухудшению теплообмена. Например, периодический нагрев и охлаждение воды в теплообменной аппаратуре приводит к потерям диоксида углерода и отложению карбоната кальция.

Требования, предъявляемые к технической воде, связаны с особенностями проводимых процессов и указываются в технологических регламентах конкретных химических производств. Очевидно, что качество воды, выполняющей роль реагента или абсорбента, должно быть значительно выше качества воды, используемой, например, для получения пара.

Промышленная водоподготовка представляет собой совокупность физических и химических операций, обеспечивающих очистку воды от механических примесей, растворенных солей и газов. Поскольку характер примесей и требования, предъявляемые к качеству воды, могут быть различными, в производстве существует несколько видов водоочистки, основными из которых являются: очистка от взвешенных примесей отстаиванием и фильтрацией, умягчение и обессоливание воды, дегазация, обеззараживание.

Отстаивание от крупных частиц осуществляется в непрерывно действующих отстойниках большой емкости. От мелких частиц освобождаются фильтрацией. Для удаления коллоидных частиц (мельчайших глинистых частиц и белковых веществ) используется явление коагуляции путем добавления в воду коагулянтов с последующей фильтрацией от выпавшего осадка.

Умягчение и обессоливание воды представляют собой удаление солей кальция, магния и других элементов. Различают физические способы (нагревание, дистилляция, вымораживание) и физико-химические (обратный осмос и ультрафильтрация).

Дегазацию осуществляют химическим (фильтрацией через слой соответствующего адсорбента) или физическим (нагрев) способом.

Водооборотные циклы химических производств. Системы производственного водоснабжения делят на *прямоточные*, в которых подаваемая от первичного источника вода после ее однократного использования отводится за пределы предприятия, и *оборотные*, в которых отработанная вода подвергается охлаждению, очистке и возвращается для последующего использования в этом же производстве, т.е. замыкается в цикле (обороте).

В случае прямоточного водоснабжения отработанные воды перед сбросом в водоем необходимо очистить, хотя даже очищенная вода будет отличаться по составу от воды в водоеме и при значительном

В полузамкнутой системе (рис. 2.5, б) технологические потоки охлаждаются также в закрытых теплообменниках, но оборотная вода охлаждается в открытом испарительном холодильнике (градирне).

В некоторых производствах по условиям технологического процесса к качеству воды предъявляются особые требования. В этом случае применяют комбинированную систему (рис. 2.5, в), в которой обессоленная или умягченная вода охлаждается оборотной водой в закрытых теплообменниках, а оборотная вода — в открытой градирне.

За счет использования оборотной воды водопотребление химической промышленности снижается на 85–90%. Тем не менее, расход свежей воды на производство 1 т продукции составляет 50–130 м³. Поэтому одной из задач химической технологии является дальнейшее снижение водоемкости производств путем внедрения систем оборотного водоснабжения с последующим использованием воды и перехода на водосберегающие (бессточные) технологии.

■ 2.7. ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Оборудование любого промышленного производства представляет собой совокупность механизмов, машин, устройств и приборов, необходимых для работы и производства. К оборудованию относятся не только собственно оборудование, предназначенное для осуществления химико-технологических процессов, но и строительно-монтажные конструкции, необходимые для его размещения. Все это создается с самого начала при строительстве производства на весь срок его существования и называется «капитальными вложениями».

Составляющие капитальных вложений классифицируют следующим образом.

Оборудование, предназначенное для осуществления химико-технологического процесса, по назначению и характеру действия можно разделить на несколько групп.

1. Технологические аппараты для осуществления отдельных процессов (реакторы, ректификационные колонны, абсорберы, теплообменники, выпарные аппараты, фильтры, емкости и т.д.). Аппараты в большинстве своем не содержат подвижных элементов, если не считать мешалки и другие встроенные механические приспособления, обеспечивающие необходимый режим протекания процесса в аппаратах.
2. Механические устройства для обеспечения технологического процесса. Основной рабочий орган у них, как правило, подвижный. Это — насосы, вентиляторы, турбины, компрессоры, транспортеры и др.

3. Трубопроводы для внутризаводского и внутрицехового перемещения потоков газа, жидкости и их смесей между аппаратами и машинами. По трубопроводам могут передаваться и твердые вещества, обычно в виде взвесей (пневмо- и гидротранспорт).
4. Регулирующая и запорная арматура (краны, вентили, задвижки, заслонки).
5. Аппаратура контроля и управления включает датчики состояния потоков, первичные преобразователи, отображающие приборы, системы управления, исполнительные механизмы.

Строительно-монтажные конструкции, предназначенные для размещения оборудования включают:

- 1) здания и сооружения для размещения оборудования и рабочего персонала;
- 2) опорные конструкции вне зданий, фиксирующие и поддерживающие оборудование производства, в основном, аппараты и машины;
- 3) эстакады — опорные конструкции для трубопроводов при значительной протяженности последних.

Необходимо отметить, что в основном технологическое оборудование работает в условиях воздействия агрессивных сред, давления и температуры, что предъявляет особые требования к конструкционным материалам.

Затраты на строительство химического предприятия довольно значительны, и поэтому одной из задач при его разработке и проектировании является поиск экономически верных решений, учитывающих оптимальное размещение и оснащение оборудования и выбор долговечных конструкционных материалов.



2.8. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Отходы производства. Практически в любом производстве, в том числе и химическом, неизбежно образование отходов. Даже при полном использовании сырья и организации энергетически замкнутой системы производства в нем имеют место необратимые потери, обусловленные термодинамической необратимостью химических процессов.

Отходы производства — часть компонентов и составляющих производства, невостребованных в получении продукта.

Их можно классифицировать по различным признакам.

По своему содержанию отходы бывают материальные и тепловые. По источнику образования отходы подразделяются на:

- технологические, образуемые по линии основных технологических процессов;
- отходы вспомогательных материалов;
- тепловые, образуемые из-за неполноты использования тепловых и энергетических ресурсов;
- потери, связанные с несовершенством оборудования и нарушениями режима (утечки через неплотности, работа в неоптимальном режиме, при пуске и останове агрегатов, в аварийных ситуациях);
- отходы, состоящие из использованных изделий, оборудования и строительных конструкций при их поломке или замене при истечении срока эксплуатации.

По периодичности появления отходы делятся на: постоянные (образующиеся равномерно во времени) и «залповые» (происходят в аварийных ситуациях, при переключении режима, при пуске и остановке агрегатов).

Отходы химического производства. Химическая промышленность занимает далеко не первое место по количеству отходов. Относительное участие некоторых отраслей промышленности в загрязнении атмосферы таково (в %): теплоэнергетика – 27; черная металлургия – 24,3; цветная металлургия – 10,5; нефтедобыча и нефтехимия – 15,5; автотранспорт – 13,3; предприятия стройматериалов – 8,1; химическая промышленность – 1,3. Тем не менее, разнообразие по химическому составу и высокая токсичность отходов ставят химическую промышленность в ряд основных загрязнителей окружающей среды.

По агрегатному состоянию отходы химических производств делятся на твердые, жидкие и газообразные.

Твердые отходы – это отходы в виде порошков, пыли, слитков или затвердевшей массы. К этой группе относят огарки, золу, частицы пыли и сажи, отходы пластмасс и резины, отработанные катализаторы, остатки после обогащения руд, органические остатки, адсорбенты, некондиционные продукты.

При выборе метода переработки твердых отходов существенную роль играют их состав и количество. В последнее время преобладают тенденции, связанные с созданием мощных установок по комплексной переработке больших количеств смесей твердых отходов. Получила развитие утилизация твердых отходов в агрегатах промышленности строительных материалов при получении кирпича, керамзита, цемента и др.

Жидкие отходы состоят в основном из жидкой фазы и содержат растворенные в воде или других растворителях соли, щелочи, кисло-

ты, а также примеси взвешенных частиц, содержание которых обычно не превышает уровня, при котором происходит их осаждение. Жидкие отходы можно транспортировать насосами, применяемыми в химической промышленности, при этом концентрация растворимых веществ не должна превышать предел, при котором происходит их кристаллизация из раствора при нормальных условиях.

К этой группе отходов относятся, прежде всего, производственные сточные воды, загрязненные токсичными и ядовитыми соединениями и требующие специальной обработки (воды, содержащие кислоты, щелочи, хлориды, фториды, бромиды, растворенные металлы, токсичные органические вещества и т.д.); отработанные органические растворители и жидкости. В некоторых случаях жидкие отходы представляют собой какой-либо продукт, загрязненный небольшим количеством примесей. К подобным отходам относятся отработанные масла, содержащие продукты окисления, полимеризации и механические примеси.

Переработка таких отходов осуществляется с помощью многочисленных типовых процессов химической технологии, таких как адсорбция, осаждение, фильтрация, дистилляция и ректификация, экстракция, выпаривание, кристаллизация, термическая обработка, химическая переработка. Иногда жидкие отходы представляют многокомпонентную смесь, разделение которой затруднено и экономически нецелесообразно. В таком случае отходы сжигают или закачивают в глубокие поглощающие горизонты земной коры.

Главными инженерными задачами при разработке установок сжигания — одного из методов термической обработки — являются обеспечение полного сгорания отходов и максимальная утилизация теплоты, выделившейся при горении. Главное преимущество методов термической обработки — относительная простота технологии, а недостаток заключается в уничтожении всех веществ (включая полезные), содержащихся в массе отходов, т.е. при термической переработке возможна утилизация только теплового потенциала отходов.

При термическом обезвреживании органических отходов с присутствием соединений галогенов, фосфора, серы, азота процесс усложняется. В этом случае в продуктах сгорания могут накапливаться хлористый водород, оксиды серы и азота и возникает необходимость очистки газов перед выбросом их в атмосферу.

Газообразные отходы включают газовые выбросы промышленных печей, вентиляционных установок, сушилок и различные отходящие газы технологических установок. К этой группе относят: продукты сгорания, образующиеся в парогенераторах и печах (дымовые газы); газы, обладающие сильным запахом или содержащие дисперсные твердые или жидкие частицы (пыль и туман), а также газы с содержа-

нием NO_x , SO_2 , HCl , HF и других органических веществ; паровоздушные смеси, загрязненные токсичными примесями.

Для обезвреживания газов и их сепарации применяют основные процессы химической технологии: абсорбцию, адсорбцию, осаждение, фильтрование, термическую переработку, хемосорбцию.

Термическая переработка газообразных отходов заключается в дожигании органических примесей, содержащихся в газах, до безвредных продуктов сгорания H_2O , CO_2 , N_2 . Недостатком этого метода является уничтожение всех органических веществ, содержащихся в газах, поэтому его применяют в тех случаях, когда по экономическим соображениям эти вещества нецелесообразно выделять.

При производстве некоторых продуктов отходящие газы представляют собой смеси углеводородов. Когда разделение таких смесей невыгодно, их используют в качестве вторичных горючих энергетических ресурсов.

В случае, когда газообразные отходы содержат малое количество горючих компонентов, по этой же причине вместо метода прямого сжигания применяют метод каталитического горения. Этот процесс протекает в реакторах с неподвижным или кипящим слоем катализатора при 200–600 °C (температура прямого сжигания достигает 1100 °C).

Особое место среди отходов занимают **шламы**, которые представляют собой аморфные или мелкокристаллические массы, содержащие 20–80% воды и плохо транспортируемые без предварительной обработки сушкой, фильтрованием, вымораживанием и другими методами. В эту группу отходов входят остатки процессов фильтрации и седиментации, шламы, получаемые при нейтрализации или специальной обработке жидких отходов, шламы и илы, получаемые в процессе биохимической очистки сточных вод. Сюда следует отнести смолы, кислые и вязкие гудроны, остаточные нефтепродукты, получаемые при переработке нефти – нефтяные шламы.

В переработке шламовых отходов используются процессы фильтрования и центрифугирования, сушки, термического обезвоживания, сжигания. При сжигании шламов, содержащих органические и горючие вещества, выделяется высокопотенциальная теплота, которая обычно утилизируется. Выбор способа переработки зависит от качества шлама и состава содержащихся в нем компонентов.

Как видно, в переработке отходов первостепенное значение имеют методы химической технологии. Задачей химической технологии является поиск технологических решений, обеспечивающих минимизацию отходов в производстве, а также их эффективную переработку. В любом случае в производстве должна быть предусмотрена возможность защиты обслуживающего персонала и окружающей среды от их вредного воздействия.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Определите понятия «химическое производство» и «химико-технологический процесс». Приведите примеры.
2. Какие химико-технологические процессы Вы знаете? Приведите примеры.
3. Сформулируйте современные требования к химическому производству.
4. Приведите структуру химического производства и объясните назначение ее функциональных частей.
5. Приведите состав и компоненты химического производства, расскажите об их назначении.
6. Перечислите основные показатели химического производства и химико-технологического процесса, объясните, что определяет каждый из них.
7. Что является сырьем в промышленном производстве? Какие его источники?
8. Приведите классификацию природных материалов по разным признакам как сырья для химической промышленности.
9. Что такое возобновимые и невозобновимые природные материалы? Приведите примеры.
10. Расскажите о происхождении вторичного сырья и путях его использования.
11. Что такое обогащение сырья и зачем его применяют? Приведите примеры для твердого, жидкого и газообразного сырья.
12. Для каких целей используется воздух и вода в химической технологии?
13. Расскажите о промышленной водоподготовке.
14. Что такое водооборотный цикл, его виды и назначение в химическом производстве.
15. Какова роль топлива и энергии в химическом производстве?
16. Приведите виды и источники энергетических ресурсов химического производства и их применение.
17. Дайте определения возобновимых и невозобновимых, первичных и вторичных энергетических ресурсов.
18. На какие две группы можно разделить оборудование химического производства, его виды и назначение.
19. Перечислите строительно-монтажные конструкции.
20. Расскажите об отходах химического производства, их источниках и классификации по составу, периодичности образования и воздействию на окружающую среду.
21. Какие способы переработки твердых, жидких и газообразных отходов Вы знаете?

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В этой главе содержится краткий обзор тех разделов общей и физической химии, которые необходимы для дальнейшего систематического изложения материала.

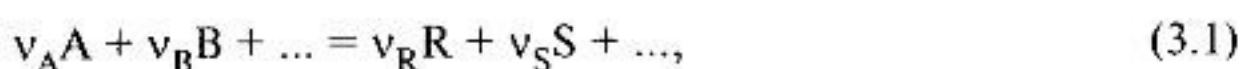
■ 3.1. СТЕХИОМЕТРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

3.1.1. Стехиометрические уравнения

Вещества вступают во взаимодействие в определенных соотношениях, которые находят отражение в стехиометрических уравнениях. Из них определяют количественное и качественное изменение состава реагирующей смеси при протекании реакции, т.е. результат химического превращения.

Стехиометрические уравнения показывают, в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие.

Общий вид стехиометрического уравнения:



где A, B, \dots — исходные вещества; R, S, \dots — продукты; $v_A, v_B, \dots, v_R, v_S, \dots$ — стехиометрические коэффициенты.

Стехиометрическое уравнение (3.1) устанавливает соотношение между количеством превратившихся веществ:

$$\begin{aligned} (N_{A0} - N_A)/v_A &= (N_{B0} - N_B)/v_B = \\ &= (N_R - N_{R0})/v_R = (N_S - N_{S0})/v_S, \end{aligned} \quad (3.2)$$

где $N_{A0}, N_{B0}, N_{R0}, N_{S0}$ — исходное количество компонентов A, B, R, S ; N_A, N_B, N_R, N_S — количество тех же компонентов после превращения.

В уравнении (3.2) $(N_{A0} - N_A), (N_{B0} - N_B)$ — количество превратившихся исходных веществ A и B ; $(N_R - N_{R0}), (N_S - N_{S0})$ — количество образовавшихся продуктов R и S .

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots,$$

где j — индекс (номер) стехиометрического уравнения; v_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -м стехиометрическом уравнении ($v_{ij} = 0$, если вещество не входит в j -е стехиометрическое уравнение).

Используя алгебраическую форму стехиометрического уравнения, получим следующий вид записи соотношения между количеством превратившихся веществ:

$$(N_1 - N_{10})/v_1 = (N_2 - N_{20})/v_2 = \dots = (N_i - N_{i0})/v_i = \text{const}, \quad (3.4)$$

где $N_{10}, N_{20}, \dots, N_{i0}$ — исходное количество компонентов; N_1, N_2, \dots, N_i — количество компонентов после превращения; v_1, v_2, \dots, v_i — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

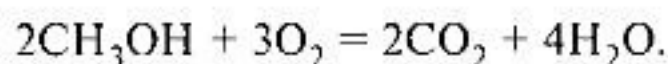
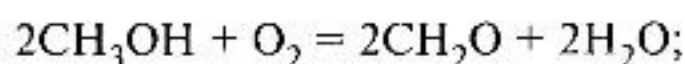
В уравнении (3.4) количество превратившегося вещества представлено как разность между конечным N_i и исходным N_{i0} количеством. Исходные компоненты убывают и для них $(N_i - N_{i0}) < 0$, продукты образуются и для них $(N_i - N_{i0}) > 0$. Соответствующий знак имеют и стехиометрические коэффициенты: для исходных веществ $v_i < 0$, для продуктов $v_i > 0$.

В дальнейшем будут использоваться оба вида записи стехиометрических уравнений — привычная химическая форма (3.1) и алгебраическая форма (3.3).

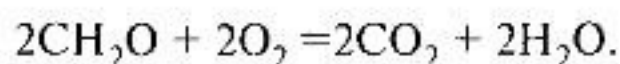
3.1.2. Базисная система стехиометрических уравнений

Число стехиометрических уравнений. Стехиометрические уравнения, отражающие химические превращения в системе, могут быть записаны по-разному.

Например, окисление метанола протекает по двум направлениям:



К этим уравнениям можно добавить еще одно — окисление формальдегида:



Но для расчета баланса многообразие записей недопустимо. В алгебраическом понимании система уравнений должна быть определенной, т.е. число уравнений должно быть равно числу неизвестных.

Пусть в превращении участвует V исходных и конечных веществ, количество которых после превращения нужно определить. Для этого надо было бы иметь V уравнений. Но вещества состоят из \mathcal{E} химических элементов, и в каждом уравнении соблюдается поэлементный баланс. Общее число элементов определено, что предполагает наличие $\mathcal{E} - 1$ независимых элементных балансов. Поэтому для определения состава прореагировавших веществ необходимо следующее количество уравнений:

$$Y = V - (\mathcal{E} - 1). \quad (3.5)$$

В окислительно-восстановительных реакциях соблюдается не только поэлементный баланс, но и баланс по электронам (изменение заряда участвующих веществ). В этом случае к поэлементному балансу необходимо добавить баланс зарядов, а уравнение (3.5) примет вид:

$$Y = V - \mathcal{E}. \quad (3.6)$$

Уравнения для обменных (3.5) и окислительно-восстановительных (3.6) реакций позволяет определить число стехиометрических уравнений, необходимое для расчета состава прореагировавшей смеси. Но следует обратить внимание на одну тонкость: в число \mathcal{E} могут входить не только химические элементы, но и устойчивые в реакции группы.

Пример: окислительно-восстановительная реакция гидродеалкилирования $C_4H_8 + H_2 = C_3H_6 + CH_4$ представлена одним уравнением, а из формулы (3.6) следует, что уравнений должно быть два (4 вещества и 2 элемента). Расхождение связано со следующим. Представим бутен и пропилен структурными формулами: $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ и $H_2C=CH-CH_3$, соответственно. Группа $H_2C=CH-$ сохраняется в обоих веществах и играет роль третьего элемента вместе с углеродом и водородом (группы $-CH_2-$ и $-CH_3$ в бутиле не сохраняются: первая превращается в группу $-CH_3$ пропилена, а вторая — в CH_4). Принимая $\mathcal{E} = 3$, из формулы (3.6) получим $Y = 1$ (уравнение единственное).

Стехиометрически независимые уравнения. Система алгебраических уравнений имеет решение, если уравнения, входящие в нее, линейно независимы, т.е. ни одно из них не может быть получено линейной комбинацией других. Применяя это правило к системе стехиометрических уравнений, можно констатировать: определение состава реагирующей смеси возможно в случае использования только стехиометрически независимых уравнений.

Базисная система стехиометрических уравнений, однозначно и полно описывающая процесс, должна содержать число стехиометрически независимых уравнений, определяемое уравнениями (3.5) или (3.6).

Чтобы определить, есть ли в выбранной системе уравнений стехиометрически зависимые, можно воспользоваться алгоритмом, суть ко-

того сводится к следующему. Реагирует n веществ $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$. Их взаимодействие описано m уравнениями вида (3.3), которые представим в матричной форме:

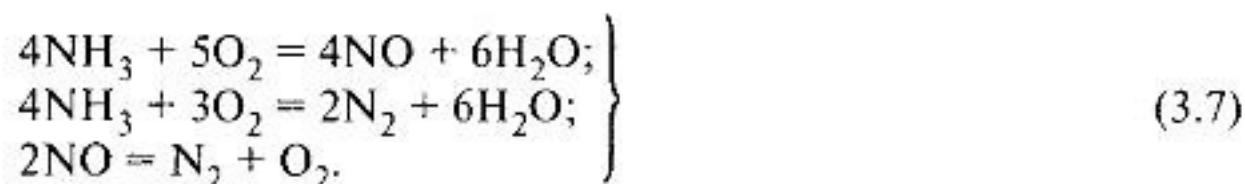
$$\begin{vmatrix} v_{11} & v_{21} & v_{31} & \dots & v_{n1} \\ v_{12} & v_{22} & v_{32} & \dots & v_{n2} \\ v_{13} & v_{23} & v_{33} & \dots & v_{n3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{1m} & v_{2m} & v_{3m} & \dots & v_{nm} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ \dots \\ A_n \end{vmatrix} = 0.$$

Матрицу стехиометрических коэффициентов надо привести к виду

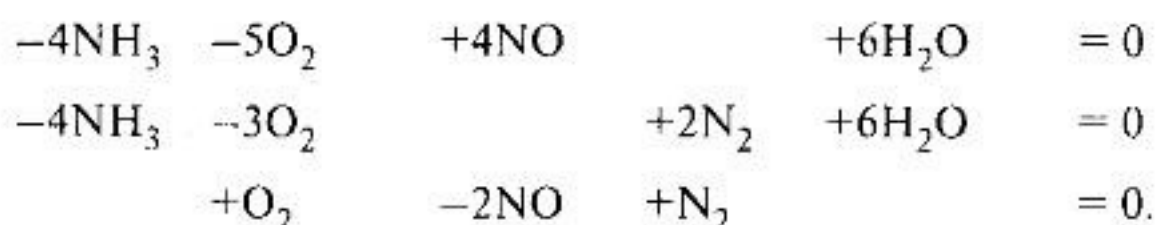
$$\begin{vmatrix} 1 & a_{21} & a_{31} & \dots & a_{n1} \\ 0 & 1 & a_{32} & \dots & a_{n2} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & a_{n3} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{nm} \end{vmatrix}$$

с единичными элементами по диагонали. Если появится строчка с нулевыми коэффициентами, то соответствующее уравнение лишнее. Процедура преобразования матрицы продемонстрируем на следующем простейшем примере.

Окисление аммиака представлено уравнениями:



В алгебраическом виде эта система будет выглядеть следующим образом:



Уравнения написаны так, чтобы в столбцах оказались одни и те же вещества. Стехиометрические коэффициенты представим в виде мат-

рицы (3.8, а), нулевые элементы которой относятся к веществам, не входящим в данное стехиометрическое уравнение.

$$\begin{array}{ccc}
 \left| \begin{array}{ccccc|c} -4 & -5 & 4 & 0 & 6 \\ -4 & -3 & 0 & 2 & 6 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \end{array} \right| & \rightarrow & \left| \begin{array}{ccccc|c} 1 & 1,25 & -1 & 0 & -1,5 \\ 1 & 0,75 & 0 & -0,5 & -1,5 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \end{array} \right| & \rightarrow & \left| \begin{array}{ccccc|c} 1 & 1,25 & 0 & -1 & -1,5 \\ 0 & -0,5 & 1 & -0,5 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \end{array} \right| \\
 \text{а} & & \text{б} & & \text{в}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \left| \begin{array}{ccccc|c} 1 & 1,25 & 0 & -1 & -1,5 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \end{array} \right| & \rightarrow & \left| \begin{array}{ccccc|c} 1 & 1,25 & -1 & 0 & -1,5 \\ 0 & 1 & 0,5 & 0,25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right| \\
 \text{г} & & \text{д}
 \end{array} \quad (3.8)$$

Сделаем элементы первого столбца единичными, для чего разделим все элементы каждой строчки на значение первой в ней. Получим матрицу (3.8, б). Эта процедура не относится к третьей строке, в которой первый элемент нулевой. Далее сделаем первые элементы всех строк, кроме первой, нулевыми. Для этого вычтем из каждой строки, начиная со второй, первую (для третьей строки это делать не имеет смысла). Матрица примет вид (3.8, в).

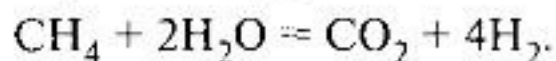
Повторим эти две процедуры с частью матрицы (3.8, в), отделенной пунктиром: сделаем ее первые элементы единичными (3.8, г), а затем второй элемент третьей строки — нулевым (3.8, д). Третья строка становится нулевой, т.е. третье уравнение стехиометрически зависимое. Это было видно из исходной системы уравнений (3.7): третье из них получается линейной комбинацией двух первых, для чего умножаем первое из них на $-0,5$, второе на $+0,5$ и складываем, получаем третье.

Выбор системы стехиометрических уравнений. Поскольку стехиометрические уравнения показывают только соотношение между количеством прореагировавших веществ, их количество определено соотношением (3.5) или (3.6), и принципиально не важно, какие уравнения использованы, лишь бы они были стехиометрически независимыми. Возможность выбора любых стехиометрических уравнений для расчета образующихся веществ позволяет для удобства использовать такие, в каждом из которых одно и то же вещество является исходным.

Например; конверсия метана должна быть представлена двумя стехиометрическими уравнениями. Учитывая реально протекающие реакции, используют уравнения



В этом процессе все расчеты ведут через превращение основного вещества — метана. Сложив приведенные уравнения, получим еще одно стехиометрическое уравнение:



Для стехиометрических расчетов будем использовать систему двух уравнений, в левые части которых входит исходное вещество — метан:



Дополнительное обоснование удобства такой записи системы стехиометрических уравнений приведем после рассмотрения следующего положения в стехиометрии химических превращений.

3.1.3. Степень превращения, выход и избирательность

Соотношение (3.2) связывает между собой количество N_i всех реагентов. Для упрощения записей введем показатель, через который можно выразить количество и концентрацию любого реагента. Это — степень превращения x исходного вещества.

Степень превращения — отношение количества превратившегося исходного вещества ($N_0 - N$) к его первоначальному количеству N_0 .

Для вещества А:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}.\tag{3.11}$$

Степень превращения может быть определена для любого исходного реагента, например, $x_B = (N_{B0} - N_B)/N_{B0}$. Из соотношения (3.2) и определений x_A , x_B получим связь между степенями превращения двух исходных веществ:

$$x_B = x_A \frac{v_B N_{A0}}{v_A N_{B0}}.$$

Если исходная реакционная смесь имеет неэквимольный состав, то состав реагирующей смеси удобно выражать через степень превращения того вещества, которое находится в недостатке. Его называют

ключевым компонентом. Когда ключевой компонент превращается полностью, другие исходные компоненты еще остаются.

Используя соотношение (3.4) и выражение (3.11), можно определить количество любого вещества N_i в реагирующей смеси:

$$N_i = N_{i0} - \frac{v_i}{v_A} \cdot N_{A0} x_A. \quad (3.12)$$

Таким образом, степень превращения является мерой полноты протекания реакции и позволяет определить состав реагирующей смеси покомпонентно.

Здесь и далее нужно учитывать знак стехиометрического коэффициента, как и в алгебраической форме стехиометрического уравнения (3.3).

В сложной реакции полнота превращения определяется для каждого стехиометрического уравнения. Выберем такую систему стехиометрически независимых уравнений, в каждое из которых входит одно и то же исходное ключевое вещество. Тогда, определив x_{A_j} (степень его превращения в каждом j -ом уравнении), можно рассчитать количество N_i любого компонента:

$$N_i = N_{i0} - \sum_j \frac{v_{ij}}{v_{A_j}} \cdot N_{A0} x_{A_j}. \quad (3.13)$$

Это еще раз подтверждает целесообразность выбора системы стехиометрических уравнений с одним и тем же исходным веществом, причем ключевым. В рассмотренной выше реакции конверсии метана (3.9) присутствует одно и то же исходное вещество — H_2O , но в недостатке находится метан (ключевое вещество). Поэтому балансовые расчеты конверсии метана следует вести, используя систему уравнений (3.10).

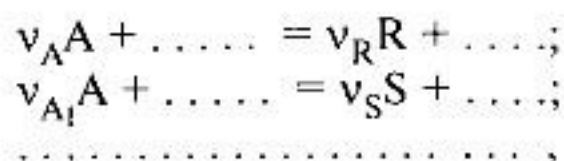
Превращение исходного вещества в сложной реакции протекает по разным направлениям. Не во всех протекающих реакциях образуется желаемый продукт, и для сложной реакции кроме степени превращения вводят дополнительные характеристики процесса: селективность процесса и выход продукта.

Селективность процесса показывает, какая доля превратившегося исходного вещества расходуется на образование заданного продукта.

Пусть из некоторого количества превращенного вещества A ($N_{A0} - N_A$) в продукт R превратилось часть, обозначенная как $N_{A \rightarrow R}$. Тогда селективность процесса по веществу R можно выразить следующим уравнением:

$$S_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_{A0} - N_A}. \quad (3.14)$$

Если превращение исходного вещества А описано несколькими стехиометрическими уравнениями:



причем образование продукта R представлено только в одном из них, то селективность процесса по R будет определяться уравнением:

$$S_R = \frac{v_A (N_R - N_{R0})}{v_R (N_{A0} - N_A)}.$$

Выход продукта показывает долю всего вещества, приходящуюся на образование данного продукта. Выход продукта R для простой по схеме превращения реакции:

$$E_R = \frac{N_{A \rightarrow R}}{N_{A0}}, \quad (3.15)$$

а для приведенной выше системы стехиометрических уравнений

$$E_R = \frac{v_A (N_R - N_{R0})}{v_R N_{A0}}.$$

Из определения степени превращения (3.11) и выражений (3.14) и (3.15) получим

$$E_R = S_R x_A.$$

Для простой реакции $S_R = 1$ и, следовательно, $E_R = x_A$.

Селективность процесса и выход продукта характеризуют эффективность химического процесса по использованию сырья для получения нужного продукта.

3.1.4. Стехиометрия в технологических расчетах

Количество вещества в реагирующей смеси. В задачу технологического расчета обычно входит определение количества образовавшихся продуктов и оставшихся исходных веществ в результате химического превращения при заданном количестве исходных компо-

нентов. Первым этапом решения должно быть определение базисной системы стехиометрических уравнений с одним ключевым исходным компонентом, степень превращения которого в каждом стехиометрическом уравнении уже задана. Затем с помощью уравнения (3.12) для простых реакций или (3.13) для сложных рассчитывается количество каждого вещества. Поскольку стехиометрические уравнения показывают соотношения между количествами реагирующих веществ, выраженные в молях, то количество исходных веществ и продуктов выражаются также в молях, и пересчет в другую размерность является заключительным этапом решения.

Основные формулы, связывающие выражение одних единиц измерения через другие приведены ниже:

$$\begin{aligned} \text{масса вещества} & \quad G = M \cdot N; \\ \text{объем вещества} & \quad V = G/\gamma; \\ \text{объем газа при нормальных условиях} & \quad V = 22,4 \cdot N. \end{aligned}$$

Здесь N — количество вещества в молях; M — молярная масса вещества, г/моль; γ — плотность вещества г/см³; 22,4 — молярный объем газа при нормальных условиях, л/моль.

Концентрации компонентов в реакционной смеси. И стехиометрические уравнения, и степень превращения используют для определения изменения количества вещества. На практике же состав смеси выражают через концентрации компонентов, которые меняются не только из-за превращения компонентов, но и вследствие возможного изменения объема реагирующей смеси. Выразим концентрацию компонента в реакционной смеси через его мольную долю:

$$C_i = N_i / \sum_i N_i. \quad (3.16)$$

Общее количество реагирующей смеси $\sum_i N_i$ найдем суммированием выражений (3.12) (при протекании простой реакции)

$$\sum_i N_i = \sum_i N_{i0} - x_A N_{A0} \sum_i (v_i / v_A) = \sum_i N_{i0} - \frac{\Delta v}{v_A} N_{A0} x_A. \quad (3.17)$$

Величина $\Delta v = \sum_i v_i$ — изменение числа молей в реакции.

Аналогично определению C_i (3.16), исходные концентрации

$$C_{i0} = N_{i0} / \sum_i N_{i0}. \text{ Подставим выражение (3.17) для } \sum_i N_i \text{ в (3.16),}$$

разделим числитель и знаменатель правой части на $\sum_i N_{i0}$ и получим

$$C_i = \frac{C_{i0} - (v_i / v_A) C_{A0} x_A}{1 - (\Delta v / v_A) C_{A0} x_A}, \quad (3.18)$$

Числитель в уравнение (3.18) отвечает за изменение концентрации в результате превращения веществ, а знаменатель — вследствие изменения объема реакционной смеси. Например, для реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$$C_1 = \frac{C_{10}(1-x)}{1-2C_{10}x}; \quad C_2 = \frac{C_{20}-3C_{10}x}{1-2C_{10}x}; \quad C_3 = \frac{2C_{10}x}{1-2C_{10}x}, \quad (3.19)$$

где C_1, C_2, C_3 — концентрации N_2, H_2, NH_3 соответственно; C_{10}, C_{20} — исходные концентрации тех же компонентов (аммиак отсутствует в исходной смеси); x — степень превращения N_2 .

Знаменатель в уравнениях (3.19) меньше единицы, и концентрация, например, аммиака C_3 увеличивается не только вследствие его появления в реакции, но и из-за уменьшения объема реакционной смеси ($\Delta v = -2, v_{N_2} = -1, \Delta v / v_{N_2} = 2$).

Объем реакционной смеси при протекании жидкофазной реакции меняется мало, и можно полагать его постоянным. Определим концентрацию в мольных объемах (например, [моль вещества/л смеси]), т.е.

$$C_i = N_i / V_{см}, \quad (3.20)$$

где $V_{см}$ — объем реакционной смеси.

Разделив обе части уравнения (3.12) на $V_{см}$, получим концентрацию i -го компонента в реагирующей смеси

$$C_i = C_{i0} - (v_i / v_A) C_{A0} x_A. \quad (3.21)$$

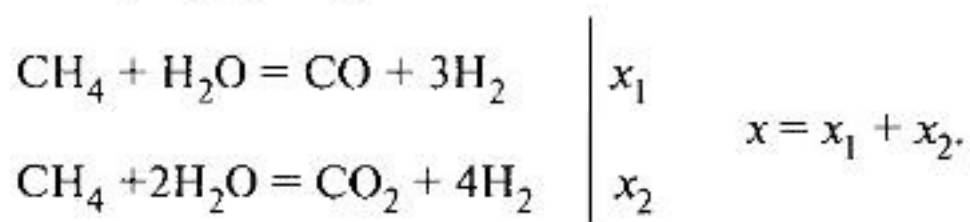
Таким же образом рассчитывают концентрацию в мольных долях, если объем реакционной смеси не меняется: при $\Delta v = 0$ уравнение (3.18) совпадает с (3.21).

Изменение концентрации компонентов при протекании сложной реакции рассчитывают аналогично простой по схеме протекания реак-

ции. Выбирается система стехиометрически независимых уравнений, в каждом из которых исходным является одно и то же ключевое вещество, например А, причем степень его превращения в каждом уравнении x_{A_j} . Затем по уравнению (3.13) находят количество всех веществ и, используя определения концентрации (3.17) или (3.20), рассчитывают концентрационный состав реагирующей смеси.

Продemonстрируем этот расчет на примере конверсии метана.

Выбор системы стехиометрических уравнений был сделан ранее [см. уравнения (3.9), (3.10)]:



Справа указаны степени превращения CH_4 в соответствующих уравнениях x_1 и x_2 , и общая степень превращения метана x .

Исходная смесь, состоящая только из метана и воды, содержит N_{10} и N_{20} молей CH_4 и H_2O , соответственно. Подсчитаем количество CH_4 , H_2O , H_2 , CO и CO_2 (N_1 , N_2 , ..., N_5 , соответственно) в реагирующей смеси:

$$N_1 = N_{10} - N_{10}x_1 - N_{10}x_2; \quad N_2 = N_{20} - N_{10}x_1 - 2N_{10}x_2;$$

$$N_3 = 3N_{10}x_1 + 4N_{10}x_2; \quad N_4 = N_{10}x_1; \quad N_5 = N_{10}x_2.$$

Далее, суммируя все N_i , определим общее число молей $\sum_i N_i$ и рассчитаем мольную долю $C_i = N_i / \sum_i N_i$ каждого компонента:

$$C_1 = [C_{10}(1 - x)]/[1 + 2C_{10}x]; \quad (3.22)$$

$$C_2 = [C_{20} - C_{10}(x_1 + 2x_2)]/[1 + 2C_{10}x]; \quad (3.23)$$

$$C_3 = C_{10}(3x_1 + 4x_2)/[1 + 2C_{10}x]; \quad (3.24)$$

$$C_4 = C_{10}x_1/[1 + 2C_{10}x]; \quad (3.25)$$

$$C_5 = C_{10}x_2/[1 + 2C_{10}x]. \quad (3.26)$$

В этих выражениях знаменатель $[1 + 2C_{10}x]$ показывает изменение (относительное увеличение) объема реакционной смеси.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что такое стехиометрическое уравнение химического превращения и для чего оно используется?
2. Чем отличается стехиометрическое уравнение от уравнения химической реакции?
3. Как связаны между собой количества превращенных компонентов?
4. Представьте стехиометрическое уравнение в алгебраической форме и расскажите о преимуществах такого вида записи в технологических расчетах.
5. Что такое базисная система стехиометрических уравнений и зачем она нужна в технологических расчетах?
6. Как определить число стехиометрически независимых уравнений? Объясните, по какому признаку выбирают уравнения для технологических расчетов?
7. Дайте определения и формулы для расчета степени превращения, выхода продукта и избирательности процесса по продукту. Покажите связь между ними.
8. Как рассчитать количество компонента и его концентрацию в реагирующей смеси при протекании простой и сложной реакции?
9. Установите связь между: а) производительностью и степенью превращения исходного реагента; б) производительностью и выходом целевого продукта (количество и состав исходной смеси заданы).

■ 3.2. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

3.2.1. Тепловой эффект реакции

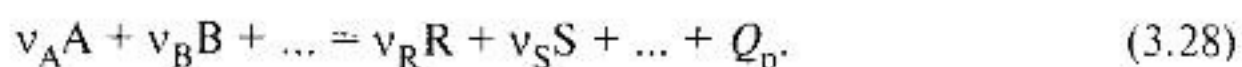
Изменение химического состава реагирующей смеси приводит к изменению ее теплосодержания ΔH_T , которое можно рассчитать через энтальпии образования компонентов $(\Delta H_f)_{\text{обр}}$:

$$\Delta H_T = \sum \nu_i (\Delta H_f)_{\text{обр}, i} \quad (3.27)$$

Если энтальпия образования продуктов меньше, чем энтальпия образования исходных веществ, $(\Delta H_T < 0)$, то выделяется теплота $Q_p = -\Delta H_T$, называемая теплотой реакции. Если при химическом превращении теплосодержание смеси увеличивается $(\Delta H_T > 0)$, то происходит поглощение теплоты.

В зависимости от знака ΔH (или Q_p) реакции бывают экзотермические $(\Delta H < 0, Q_p > 0)$ и эндотермические $(\Delta H > 0, Q_p < 0)$.

Тепловой эффект реакции входит в запись *термохимического уравнения*, представляющего собой стехиометрическое уравнение с указанием его теплового результата



Значение Q_p в уравнение (3.28) зависит от записи химического уравнения. Например, тепловой эффект реакции, записанной следующим образом: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ в два раза больше, нежели для той же реакции, записанной по-другому: $0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$, поэтому в справочной литературе Q_p приводят прямо в уравнениях, как это сделано в (3.28), или указывают изменение энтальпии, соответствующее превращению 1 моля вещества.

3.2.2. Тепловой эффект реакции в технологических расчетах

Знание теплового эффекта реакции необходимо для определения тепловых явлений в технологических процессах. Количество выделившейся (или поглощенной) теплоты q_p зависит от количества превращенного вещества ΔN . Если Q_p представлена в записи уравнения (3.28), то

$$q_p = Q_p \Delta N_A / \nu_A.$$

В зависимости от знака Q_p (экзо- или эндотермическая реакция) теплота в ходе протекания процесса будет выделяться или поглощаться.

3.2.3. Возможность химического превращения

Химический процесс принципиально осуществим, если реакция протекает с уменьшением химического потенциала, называемого также изобарным потенциалом, или энергией Гиббса, т.е. возможность протекания реакции определяется из следующих условий:

$$\begin{aligned} &\text{при } \Delta G_{T,P} < 0 \text{ протекание реакции возможно;} \\ &\text{при } \Delta G_{T,P} > 0 \text{ протекание реакции невозможно;} \\ &\text{при } \Delta G_{T,P} = 0 \text{ реакционная система находится} \end{aligned} \quad (3.29)$$

в термодинамическом равновесии,

где $\Delta G_{T,P}$ — изменение энергии Гиббса при превращении исходных веществ в продукты при температуре T и давлении P .

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}, i} \quad (3.30)$$

Значения стандартной энергии Гиббса $(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}, i}$ образования веществ при стандартных температуре 298 К и давлении $P = 1$ атм приведены в справочной литературе по термодинамике и означают изме-

нение энергии Гиббса при превращении такого количества вещества, находящегося в стандартном состоянии, которое записано в стехиометрическом уравнении. Пример: имеется бесконечно большое количество смеси, содержащей H_2 , N_2 и NH_3 при температуре $T = 298 \text{ K}$ и давлении $P_{\text{H}_2} = P_{\text{N}_2} = P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ атм}$. Если в этой смеси превратиться 1 моль N_2 и 3 моля H_2 (на состав бесконечно большого количества смеси это не повлияет), то изменение энергии Гиббса будет равно величине, рассчитанной по формуле (3.30).

Для расчета в условиях, отличающихся от стандартных, используют зависимость энергии Гиббса от температуры

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S, \quad (3.31)$$

где ΔH_T^0 , ΔS – изменение энтальпии и энтропии при стандартном давлении, которые можно рассчитать по формулам, аналогичным (3.30).

Зависимость энергии Гиббса от состава реакционной смеси отражает уравнение Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{P,T} = G_T^0 + RT \ln \prod_i C_i^{v_i}, \quad (3.32)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$; \prod – знак произведения; C_i – концентрации компонентов; v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции в алгебраической форме (3.3).

3.2.4. Направленность реакции в технологических расчетах

Использование условий (3.29) позволяет определить возможность получения желаемого продукта – с этого начинают разработку нового способа производства. Другой вариант применения (3.29) заключается в поиске возможностей, предотвращающих протекание нежелательных реакций.

Продemonстрируем это на следующем примере. При конверсии метана водяным паром возможно образование сажи. Одна из вероятных реакций:



Из справочных данных и формул (3.30) и (3.31) для этой реакции получено $\Delta G_T^0 = 132 + 0,133/T$ (кДж/моль).

Конверсия метана в промышленном реакторе протекает вблизи равновесия. Соответствующее содержание CO , H_2 и H_2O , ответственных за образование сажи (углерода), для исходной смеси с стехиометрическим соотношением пар : метан = 2 : 1 при температуре 873 K и давлении $0,1 \text{ МПа}$ следующее: $C_{\text{CO}} = 0,071$, $C_{\text{H}_2} = 0,53$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24$. Та-

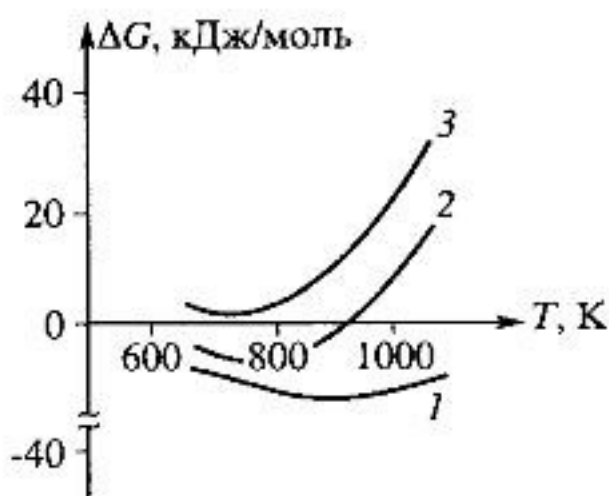


Рис. 3.1. Зависимость энергии Гиббса ΔG от температуры T для реакции образования углерода в реакторе конверсии метана при начальном соотношении пар:газ = 1:1 (1); 2:1 (2); 4:1 (3)

кие данные можно получить и для других температур и соотношения исходного состава.

Далее для этих температур и составов смеси по формуле (3.32) рассчитывают $\Delta G_{P,T}$ реакции (3.33). Результаты представлены на рис. 3.1. При исходном соотношении пар : газ = 1 : 1 во всем температурном интервале $\Delta G_{P,T} < 0$, и потому возможно выделение сажи. При соотношении пар : газ = 2 : 1 при температурах ниже 900 К, т.е. в какой-то части реактора, также возможно сажесобразование. И только при четырехкратном избытке водяного пара выделение сажи становится невозможным ($\Delta G_{P,T} > 0$ во всем интервале температур).

Примечание. Процесс сажесобразования более сложный, чем описано выше, и потому приведенные результаты показывают качественную картину влияния исходного состава смеси на возможность выделения углерода в конверторе метана.

Итак, термодинамическая возможность является необходимым условием протекания реакции, однако осуществление превращения зависит от кинетики процесса.

3.2.5. Химическое равновесие

Одними из самых первых количественных расчетов в химической технологии являлись термодинамические расчеты. Они включали определение равновесия в реагирующих системах, что и на сей день остается актуальным.

Химическое равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, определяется выполнением условия $\Delta G_{P,T} = 0$. Энергия Гиббса $\Delta G_{P,T}$ зависит от состава реакционной смеси по уравнению (3.32). При условии химического равновесия назовем состав смеси и концентрации компонентов при химическом равновесии равновесными и запишем:

$$\Delta H_T^0 - T\Delta S = -RT \ln \left[\prod_i (C_i^{v_i})_{\text{равн}} \right] \quad (3.34)$$

Индекс «равн» означает, что все концентрации определены при химическом равновесии.

Выражение, заключенное в квадратные скобки, есть *константа равновесия* химического превращения K_p :

$$K_p = \prod_i (C_i^{v_i})_{\text{равн}} \quad (3.35)$$

Подставляя выражение (3.35) в уравнение (3.34), получаем

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S = -RT \ln K_p,$$

откуда следует, что константа равновесия K_p — термодинамическая функция, зависящая только от температуры:

$$K_p = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT}} \quad (3.36)$$

Отметим, что концентрации в уравнении (3.32) определены относительно стандартного состояния, т.е. они безразмерные. Соответственно, K_p — также безразмерная величина. На практике для выражения содержания вещества используют равновесные концентрации или парциальные давления компонентов и, соответственно, равновесный состав смеси определяют из уравнений:

$$K_{p,c} = \left(\frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S} \dots}{C_A^{v_A} C_B^{v_B} \dots} \right)_{\text{равн}} = \prod_i (C_i^{v_i})_{\text{равн}} \quad (3.37)$$

или

$$K_{p,p} = \left(\frac{p_R^{v_R} p_S^{v_S} \dots}{p_A^{v_A} p_B^{v_B} \dots} \right)_{\text{равн}} = \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} \quad (3.38)$$

где C_i и p_i — соответственно равновесные концентрации и парциальные давления компонентов; v_A, v_B, v_R, v_S — стехиометрические коэффициенты в уравнении (3.1); v_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции в алгебраической форме (3.3).

Для неидеальной смеси в условиях высоких или низких температур, наличия взаимодействия молекул друг с другом в уравнении (3.37) вместо концентраций используют активности, а в (3.38) вместо парциальных давлений — летучести.

В том случае, если реагирующая смесь описывается несколькими стехиометрическими уравнениями (сложная реакция), то химическое равновесие такой смеси будет представлено таким же количеством уравнений вида (3.37) или (3.38).

Если реакционная смесь идеальна, то пользуясь справочными значениями ΔG_T^0 или ΔH_T и ΔS_T можно рассчитать K_p из уравнения (3.36). Однако, многие реальные смеси не являются идеальными, и для них используют формулы расчета K_p в виде

$$K_p = K_{P_0} e^{-\Delta H/RT} = K_{P_0} e^{Q_p/RT}, \quad (3.39)$$

где K_{P_0} — предэкспоненциальный множитель, P_0 — нормальное давление (101,325 кПа) или более сложные зависимости, в том числе от давления.

В справочной литературе константы равновесия обычно представлены в таком виде, с указанием химического уравнения и размерности концентрации компонентов реакции. Например, константы равновесия в синтезе аммиака, представленном уравнениями $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ или $0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$ будут различны. Аналогично этому, если содержание компонентов выражено в мольных долях или парциальном давлении, K_p в первом случае будет отлична от K_p во втором.

Из уравнения (3.39) следует, что K_p будет увеличиваться с температурой для эндотермических реакций и уменьшаться для экзотермических (рис. 3.2).

В случае протекания гетерогенной реакции, в которой концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, обычно представляет собой постоянную величину, в уравнения (3.37) и (3.38) входят мольные доли или парциальные давления только газообразных и жидких веществ. Например, выражение для константы реакции сажеобразова-

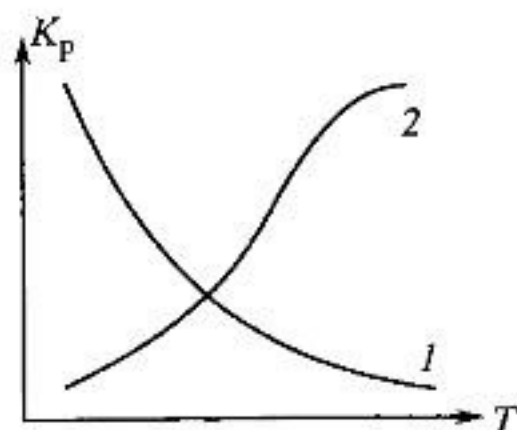


Рис. 3.2. Изменение константы равновесия K_p с температурой T для экзотермической (1) и эндотермической (2) реакций

ния $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}$, где углерод (сажа) $\text{C}_{\text{ТВ}}$ образуется в твердом состоянии, будет выглядеть следующим образом:

$$K_{p,p} = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{равн}}$$

3.2.6. Равновесный состав реагирующей смеси

Концентрации всех компонентов реагирующей смеси связаны между собой стехиометрическим уравнением, и их можно определить через исходный состав и степень превращения ключевого компонента x . В равновесии достигается равновесная степень превращения x_p , и выражения (3.37) или (3.38) примут вид

$$K_p = f(x_p). \quad (3.40)$$

Определив из зависимости (3.40) x_p , далее находят равновесные концентрации всех компонентов. Приведем примеры для простых и сложных реакций.

Простая реакция

Пример 1. Простая обратимая реакция: $\text{A} = \text{R}$. Исходная концентрация компонента $\text{A} - C_{\text{A0}}$, для компонента $\text{R} - C_{\text{R0}} = 0$. В равновесном состоянии $C_{\text{A,равн}} = C_{\text{A0}}(1 - x_p)$ и $C_{\text{R,равн}} = C_{\text{A0}}x_p$. Из уравнения (3.37) получим

$$K_p = \left(\frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{A}}} \right)_{\text{равн}} = \frac{1 - x_p}{x_p} \quad \text{и} \quad x_p = \frac{K_p}{1 + K_p}. \quad (3.41)$$

Аналогично зависимости $K_p(T)$ для экзо- и эндотермических реакций, показанной на рис. 3.2, можно построить зависимость $x_p(T)$ для этих реакций (рис. 3.3). Из этих рисунков можно увидеть одинаковый характер изменения K_p и x_p от температуры.

Пример 2. Конверсия CO с водяным паром описывается уравнением $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Для этой реакции

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{\text{равн}}$$

Концентрации CO , H_2O , CO_2 , H_2 в исходной смеси обозначим как

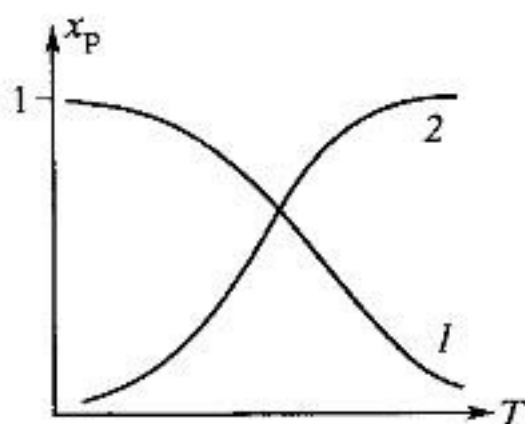


Рис. 3.3. Изменение равновесной степени превращения x_p с температурой T для обратимых экзотермической (1) и эндотермической (2) реакций

C_{10} , C_{20} , C_{30} , C_{40} , а в равновесной смеси — C_{1p} , C_{2p} , C_{3p} , C_{4p} соответственно. Выразим C_{ip} через равновесную степень превращения x_p :

$$C_{1p} = C_{10}(1 - x_p); C_{2p} = C_{20} - C_{10}x_p; C_{3p} = C_{30} + C_{10}x_p; C_{4p} = C_{40} + C_{10}x_p$$

и получим квадратное уравнение относительно x_p :

$$K_p = \frac{(C_{30} + C_{10}x_p)(C_{40} + C_{10}x_p)}{C_{10}(1 - x_p)(C_{20} - C_{10}x_p)}.$$

Его решение:

$$x_p = a \pm \sqrt{a^2 - b^2},$$

где $a = K_p/[2C_{10}(K_p - 1)]$; $b = (C_{20}/C_{10}) [K_p - C_{30}C_{40}/(C_{10}C_{20})]$.

Знак «+» или «-» выбираем так, чтобы значение x_p имело физический смысл ($0 < x_p < 1$). В данном случае — знак «минус».

Пример 3. Одна из стадий получения серной кислоты сопровождается изменением объема смеси: $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$. Исходные концентрации SO_2 и O_2 выражаем через C_{10} и C_{20} соответственно. Парциальные давления компонентов получим из определения $p_i = PC_i$, где P — общее давление. Концентрации компонентов выразим через степень превращения $\text{SO}_2 \rightarrow x$, используя уравнение (3.18):

$$C_1 = \frac{C_{10}(1 - x)}{1 - 0,5C_{10}x}; C_2 = \frac{C_{20} - 0,5C_{10}x}{1 - 0,5C_{10}x}; C_3 = \frac{C_{10}x}{1 - 0,5C_{10}x}, \quad (3.42)$$

где C_3 — концентрация SO_3 .

Для равновесного состояния смеси уравнение (3.38) преобразуется к виду

$$x_p = K_p \left[K_p + \sqrt{\frac{1 - 0,5C_{10}x_p}{P(C_{20} - 0,5C_{10}x_p)}} \right]^{-1}. \quad (3.43)$$

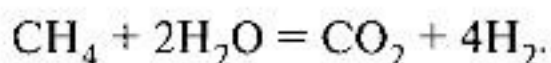
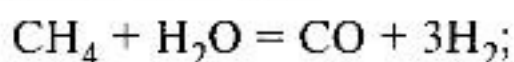
Уравнение (3.43) решают методом подбора x_p , после чего находят концентрации всех компонентов по уравнениям (3.42).

Сложная реакция

Для расчета равновесного состава смеси, в которой протекает сложная реакция, описываемая несколькими уравнениями, необходимо использовать стехиометрически независимые уравнения также, как при определении состава реагирующей смеси (см. разд. 3.1). Один из вариантов последовательности расчета, вытекающей из неоднозначности совпадения базисной системы с реально происходящими превращениями в смеси, рассмотрен ниже.

Шаг 1. Определяем базисную систему стехиометрически независимых уравнений, позволяющую выразить концентрации всех компонентов смеси через степени превращения ключевого вещества в каждом уравнении выбранной системы, как это описано в разделе 3.1.4. Обозначаем их $C(x)$. Напомним, что число определенных степеней превращения и количество уравнений в базисной системе совпадают.

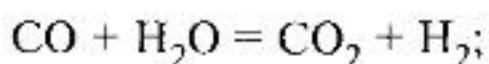
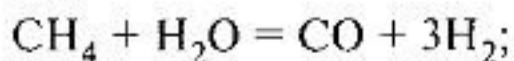
Например, для конверсии метана базисная система уравнений (3.10) представлена в виде



и получены выражения (3.22)–(3.26) для концентрации всех веществ, т.е. $C(x)$.

Шаг 2. Для уравнений, отражающих действительно протекающие в сложной реакции превращения, но не совпадающих с базисной системой уравнений, получено выражение констант равновесия $K_{pj}(C)$.

В примере конверсии метана такими уравнениями, для которых известны $K_{pj}(C)$, являются:



$$K_{p1} = \left(\frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} \right)_{\text{равн}} = P^2 \left(\frac{C_3^3 C_4}{C_1 C_2} \right)_{\text{равн}} ; \quad (3.44)$$

$$K_{p2} = \left(\frac{p_3 p_5}{p_2 p_4} \right)_{\text{равн}} = \left(\frac{C_3 C_5}{C_2 C_4} \right)_{\text{равн}} ,$$

где K_{p1} , K_{p2} — константы равновесия; p_1 , p_2 , p_3 , p_4 , p_5 — равновесные парциальные давления соответственно CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 ; C_i — соответствующие концентрации (мольные доли).

Шаг 3. Полученные зависимости $C(x)$ (**шаг 1**) подставляем в выражения $K_{pj}(C)$ (**шаг 2**) и получаем зависимости $K_{pj}(x) \equiv K_{pj}(x_p)$, в которых x становятся равновесными степенями превращения x_p . Для заданных условий (температура, давление) определяем константы равновесия реакций, после чего из уравнений $K_p(x_p)$ определяем все значения x_p . Теперь из имеющихся зависимостей $C(x)$ (**шаг 1**) можно рассчитать равновесный состав всех компонентов реакционной смеси.

В рассматриваемом примере конверсии метана концентрации всех веществ из выражений (3.22)–(3.26) подставляем в уравнения (3.44) и находим равновесные степени превращения метана x_{p1} и x_{p2} (решение системы полученных двух нелинейных уравнений придется получить численным методом). Затем, возвращаясь к уравнениям (3.22)–(3.26) для $C_i(x_p)$, получаем равновесные концентрации всех компонентов.

3.2.7. Изменение равновесного превращения

Изменение химического равновесия системы достигается изменением внешних условий. Направленность влияния определяется правилом, называемом принципом Ле-Шателье: если воздействовать на систему, находящуюся в химическом равновесии, то состояние системы изменится таким образом, что оказанное воздействие ослабляется.

Из этого правила и вытекают возможные способы управления химическим процессом. Рассмотрим воздействие различных факторов на равновесие.

1. Температура. Если повышение температуры связано с подводом дополнительной теплоты, химически реагирующая система будет противодействовать этому — поглощать теплоту. В эндотермической реакции превращение и, следовательно, поглощение теплоты увеличится, что сместит равновесие в сторону образования продукта (равновесная степень превращения возрастет). В экзотермической реакции произойдет уменьшение выделения теплоты вследствие уменьшения пре-

вращения (равновесная степень превращения уменьшится). Такая зависимость $x_p(T)$ показана на рис. 3.3. Из этого и следует способ увеличения x_p — увеличение температуры для эндотермической реакции и уменьшение для экзотермической.

2. *Давление.* В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличению давления P должно противодействовать смещение равновесия, приводящее к его уменьшению, т.е. к уменьшению объема реакционной смеси. Если реакция протекает с уменьшением объема, то увеличение P приведет к более глубокому превращению исходных веществ в конечные продукты (увеличению x_p). И наоборот, в системе, где реакция протекает с увеличением объема, равновесие сдвинется в сторону уменьшения x_p .

Такой же вывод получим из анализа уравнения равновесия (3.38). Используя связь $p_i = PC_i$ и уравнение (3.38) для газофазных реакций, преобразуем последнее к виду

$$K_p = P^{\Delta v} \left(\frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}, \quad (3.45)$$

где $\Delta v = (v_R + v_S + \dots) - (v_A + v_B + \dots)$ — изменение числа молей в реакции.

Если реакция протекает с увеличением объема ($\Delta v > 0$), то увеличение P (а также и $P^{\Delta v}$), как следует из равенства (3.45), приведет к уменьшению концентрации продуктов R и S , т.е. к уменьшению степени превращения. Если $\Delta v < 0$, то увеличение P (уменьшение $P^{\Delta v}$) компенсируется ростом концентрации продуктов и степени превращения.

Пример: синтез аммиака ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$) протекает с уменьшением объема. Стехиометрическое отношение исходной смеси $H_2 : N_2 = 3 : 1$ сохраняется в течение реакции. Если обозначить равновесную концентрацию аммиака C_p , тогда равновесные концентрации N_2 и H_2 соответственно будут равны $0,25(1 - C_p)$ и $0,75(1 - C_p)$ и уравнение равновесия примет вид:

$$K_p = \frac{1}{P^2} \cdot \frac{C_p^2}{0,75^3 \cdot 0,25(1 - C_p)^4}.$$

Из рис. 3.4 можно увидеть, что при атмосферном давлении и повышенной температуре образуется менее 1% аммиака. Выход продукта растет с ростом давления. Действительно, в промышленных условиях синтез аммиака проводят при высоком давлении и низкой температуре.

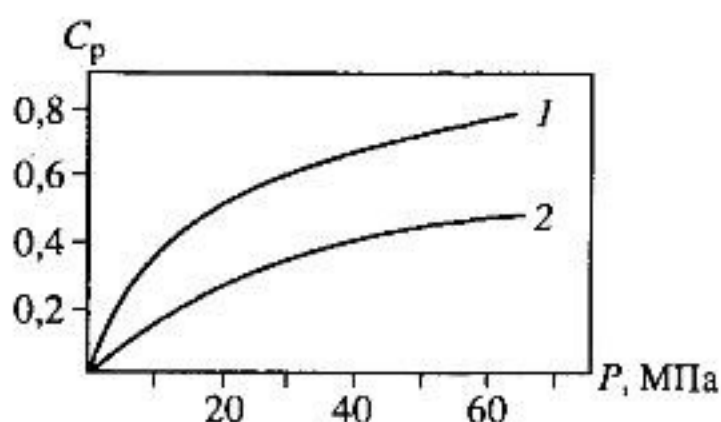


Рис. 3.4. Зависимость равновесной концентрации аммиака C_p от давления P при температурах 673 К (1) и 773 К (2)

Для реакций в конденсированных средах (жидких и твердых) давление практически не сказывается на равновесном составе.

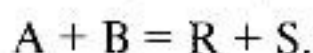
3. *Разбавление реакционной смеси.* Добавление инертного вещества оказывает действие, равнозначное уменьшению давления. Рассмотрим это влияние на примере реакции дегидрирования бутана до бутилена $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$, протекающей с увеличением объема реакционной смеси. Исходное содержание бутана C_{10} . Равновесная степень превращения бутана — x_p , и уравнение (3.38) примет вид:

$$K_p = P \frac{C_{10}}{1 + C_{10}x_p} \frac{x_p^2}{1 - x_p}. \quad (3.46)$$

В этой зависимости использовано выражение концентрации в реагирующей смеси из уравнения (3.18), если реакция протекает с изменением объема.

Из уравнения (3.46) следует, что разбавление, а соответственно и уменьшение C_{10} , будет компенсироваться увеличением равновесной степени превращения бутана x_p . Поэтому в промышленности дегидрирование бутана (как и другие процессы дегидрирования) сопровождаются его разбавлением водяным паром.

4. *Избыток одного из исходных компонентов.* Чтобы понять, как влияет на направленность реакции избыток одного из исходных компонентов реакции, выведем уравнение равновесия для реакции



Равновесные концентрации компонентов выразим через степень превращения x_p одного из компонентов, например А:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_p); \quad C_B = C_{B0} - C_{A0}x_p = C_{A0}(\lambda - x_p);$$

$$C_R = C_S = C_{A0}x_p.$$

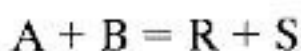
Здесь $\lambda = C_{B0}/C_{A0}$ — соотношение компонентов А и В в исходной смеси. Из уравнения равновесия (3.37) получим:

$$K_p = \frac{x_p^2}{(1 - x_p)(\lambda - x_p)}. \quad (3.47)$$

Если увеличить содержание исходного реагента В, то увеличивается и λ . Чтобы при этом выполнялось равенство (3.47), должна увеличиться x_p — степень превращения компонента А. На практике избытком одного компонента (в данном примере В) увеличивают превращение более ценного компонента сырья (в данном случае А).

Равновесная степень превращения метана, реагирующего с водяным паром, при исходном соотношении пар : метан = 2 : 1 равна 0,54 ($P = 4$ МПа, $T = 1100$ К). Четырехкратный избыток водяного пара по отношению к метану (используется в промышленности) позволяет увеличить максимальное (равновесное) превращение метана до 0,74.

5. *Удаление одного из продуктов.* Проанализируем ситуацию на следующем примере. В процессе реакции



продукт S постоянно удаляется для того, чтобы его концентрация в смеси была постоянной C_S . Условие равновесия запишем в следующем виде:

$$K_p = \frac{x_p C_S}{C_{A0}(1 - x_p)(\lambda - x_p)}. \quad (3.48)$$

Из уравнения (3.48) следует: удаление S, т.е. уменьшение C_S , будет компенсироваться увеличением степени превращения исходного вещества x_p . Такой прием увеличения равновесной степени превращения используется, например, в реакционно-ректификационном процессе, когда отгонкой летучего побочного продукта обеспечивается более глубокое протекание реакции.

3.2.8. Равновесие в технологических расчетах

Термодинамический анализ реакционной смеси устанавливает влияние условий (исходный состав, температура, давление) на равновесное соотношение реагентов, т.е. на состав смеси при полном завершении химической реакции с максимально возможной степенью превращения. Из полученных данных делают выводы о целесообразности процесса, возможной полноте превращения, условиях достижения желаемого выхода продуктов и т.д.

Выбор условий проведения процесса в промышленности можно продемонстрировать на примерах двух обратимых процессов, протекающих с использованием катализаторов.

1. Синтез аммиака $N_2 + 3H_2 = NH_3$ представляет собой экзотермическую реакцию, в течение которой объем смеси уменьшается. В соответствии с принципом Ле-Шателье, процесс целесообразно проводить при повышенном давлении. Температура синтеза с одной стороны ограничена активностью катализатора, с другой — его термостойкостью. По этой причине режим процесса не должен выходить за рамки температурного интервала 700–830 К. Промышленный интерес представляет процесс с выходом продукта более 20%. На рис. 3.5, а представлены зависимости равновесной концентрации аммиака от температуры при разных значениях давления. Выполнение требуемых условий достигается на затемненном участке графика. Из проведенного термодинамического анализа можно сделать вывод, что для данной реакции целесообразно создание давления, превышающего значение 20 МПа. В промышленности процесс ведут при 30 МПа.

2. Дегидрирование бутана $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$ — реакция эндотермическая, протекает с увеличением объема. В отличие от рассмотренного выше примера, этот процесс целесообразно проводить при пониженном давлении или разбавлении исходной смеси инертным веществом. Понижение давления до уровня ниже атмосферного создает риск аварийной ситуации: при нарушении уплотнений в оборудовании проникший внутрь воздух создает взрывоопасную смесь с углеводородами, поэтому во избежание этой возможности используют другой вариант смещения равновесия вправо — бутан разбавляют водяным паром. Эндотермическую реакцию следует проводить при максимально возможной температуре. В данном процессе превышение температуры

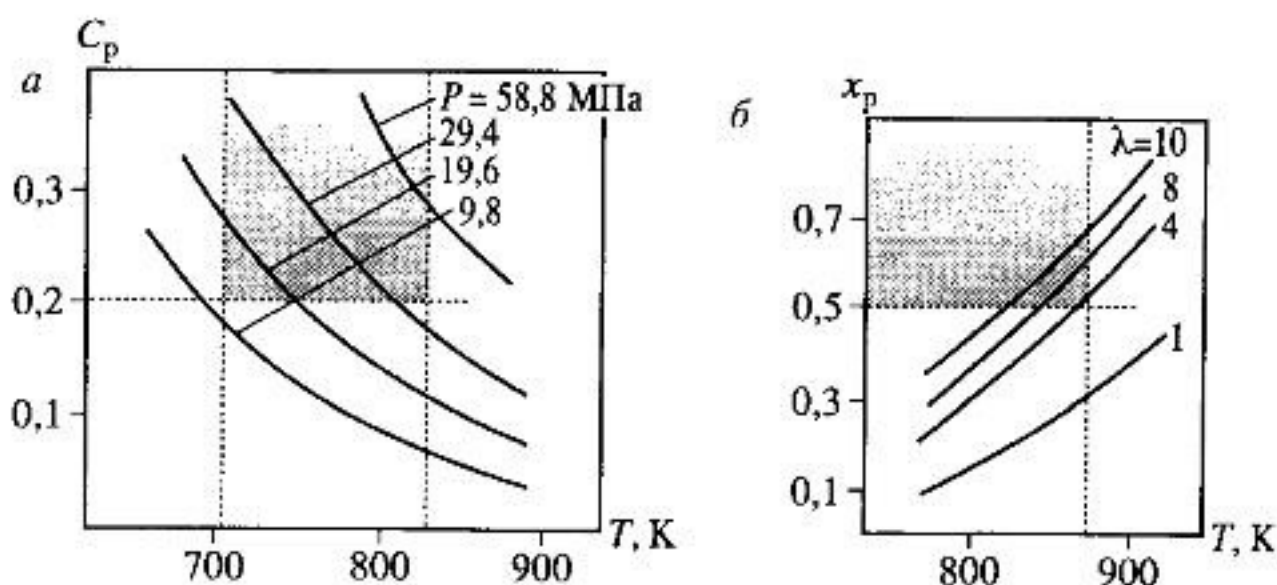
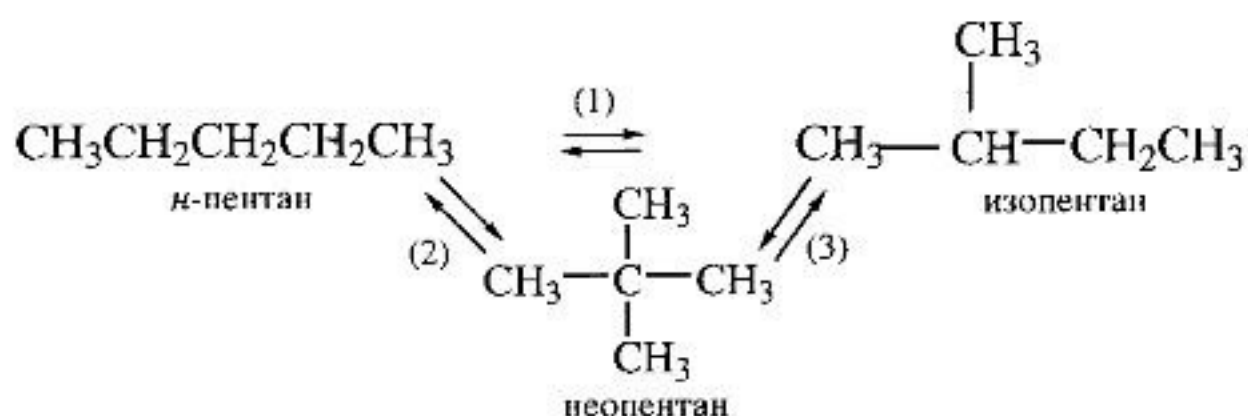


Рис. 3.5. Выбор условий проведения обратимого процесса:

а — синтез аммиака; б — дегидрирование бутана

значения 873 К приводит к термической деструкции углеводородов. Остается отметить, что превращение бутана в промышленном процессе должно достигать не менее 50%. На рис. 3.5, б представлены зависимости равновесной степени превращения бутана от температуры при различных степенях его разбавления и выделена область необходимых температур и степеней превращения. Из проведенного анализа следует, что процесс целесообразно проводить при разбавлении бутана водяным паром в соотношении не менее, чем 8 : 1.

Анализ равновесных условий может определить *направление разра- боток процесса*. Например, при изомеризации пентана могут происходить следующие превращения:



В этой схеме два из трех изомерных превращений стехиометрически независимые. Константы равновесия реакций (1) и (2):

$$K_{p1} = 0,528 \exp(-958/T); \quad K_{p2} = 0,00412 \exp(-2454/T).$$

В условиях равновесия $K_{p1} = C_{\text{изо}}/C_{\text{n}}$ и $K_{p2} = C_{\text{нео}}/C_{\text{n}}$, а $C_{\text{n}} = 1 - C_{\text{изо}} - C_{\text{нео}}$, где C_{n} , $C_{\text{изо}}$, $C_{\text{нео}}$ — равновесные концентрации соответствующих изомеров, причем исходная смесь содержит только *n*-пентан. Выразим степень превращения *n*-пентана в изо- и неопентаны ($x_{\text{изо}}$ и $x_{\text{нео}}$ соответственно) и из условия равновесия получим

$$C_{\text{изо}} = \frac{K_{p1}}{1 + K_{p1} + K_{p2}}, \quad C_{\text{нео}} = \frac{K_{p2}}{1 + K_{p1} + K_{p2}}.$$

На рис. 3.6 представлены зависимости равновесных концентраций изомеров пентана от температуры. В промышленности наибольший интерес представляет изопентан. Если проводить изомеризацию в области температур, близким к значению 500 К (максимальный выход изопентана), то при этом будет оставаться около 20% *n*-пентана и значительное количество, около 10%, неопентана, что крайне нежелательно. Альтернативой повышения температуры в данном случае является использование катализатора, проводящего изомеризацию селективно, исключительно до изопентана. При этом максимальный

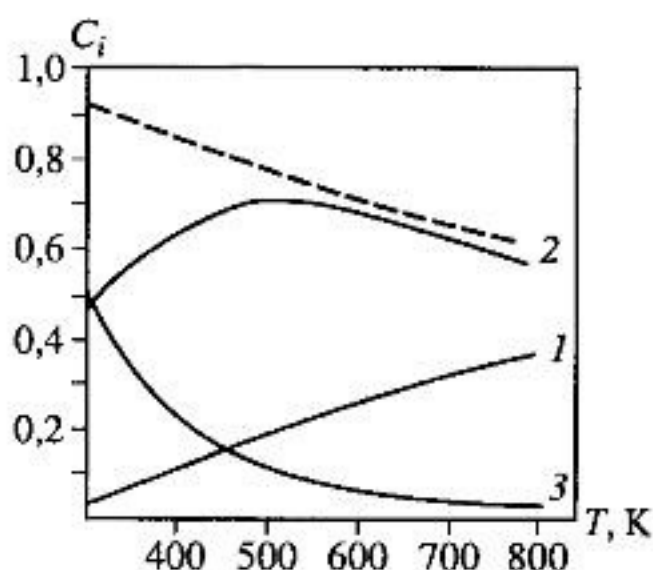


Рис. 3.6. Зависимость равновесных концентраций изомеров пентана от температуры: *n*-пентана (1); изопентана (2); неопентана (3)

выход последнего достигает 90% при низких температурах реакции (штриховая линия на рис. 3.6).

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Сформулируйте основные задачи технологических расчетов на основании термодинамических закономерностей химических превращений.
2. Напишите формулы для расчета количества выделившейся (поглощенной) теплоты в результате химического превращения.
3. Как определить возможность протекания химической реакции и как используются эти данные в технологических расчетах?
4. Покажите, как рассчитать направленность химического превращения в реакционной смеси при заданном составе, температуре и давлении.
5. Как рассчитывается равновесный состав реакционной смеси? Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения при протекании реакции: а) $A = 2R$; б) $A + B = 2R$.
6. Представьте зависимость константы равновесия от температуры.
7. Укажите основные приемы повышения равновесной степени превращения. В каком случае применяется каждый из указанных способов?
8. Расскажите о всех возможных способах увеличения равновесного превращения при протекании реакций: а) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + Q_p$; б) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - Q_p$; в) $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + Q_p$; г) $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2 - Q_p$.
9. Объясните, как влияет давление на сажеобразование в реакции $CO + H_2O = C_{тв} + H_2O$?

3.3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

3.3.1. Схема превращения

С помощью химической кинетики можно определить скорость превращения веществ. Это — необходимая и важная часть технологического расчета химического процесса, предварительным этапом которого является построение схемы превращения. Продемонстрируем построение данной схемы на примере окисления аммиака, представленной стехиометрически независимыми уравнениями:



Если бы имело место только параллельное окисление NH_3 до NO и N_2 , то зависимости образования продуктов реакции имели бы форму кривых, изображенных штриховыми линиями на рис. 3.7: достижение концентраций NO и N_2 неких величин в момент окисления всего аммиака без дальнейшего изменения во времени. Реальное изменение концентрации NO и N_2 представлено сплошными линиями на том же рисунке. Содержание NO сначала увеличивается, а затем уменьшается. Значит, наряду с его образованием в соответствии с уравнением (3.49) в реакционной смеси происходит дальнейшее превращение NO . Действительно, кроме реакций (3.49), (3.50) имеют место следующие превращения:



Схема превращения показывает реальные взаимодействия между компонентами — пути превращения — в реагирующей системе. Она может быть представлена системой химических уравнений протекающих реакций подобно уравнениям (3.49), (3.50) и (3.51), (3.52) или графически:

Рис. 3.7. Изменение концентрации NH_3 (1), NO (2) и N_2 (3) со временем τ при протекании реакции окисления аммиака.

Данные получены в соответствии со стехиометрическими уравнениями (3.49), (3.50) — штриховые линии и из эксперимента в соответствии со схемой превращения (3.53) — сплошные линии

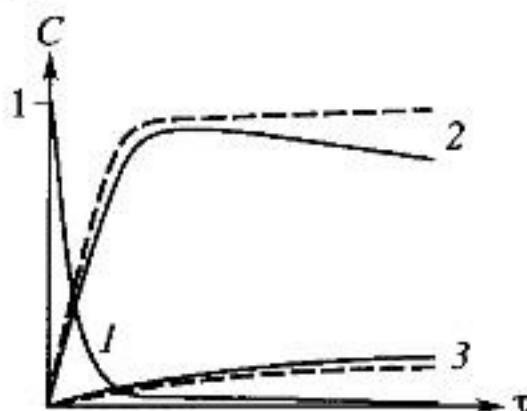




Схема превращения состоит из *частных реакций*, или *этапов*. В отличие от стехиометрических, кинетические уравнения не могут быть записаны произвольно, и их число должно соответствовать реальным путям превращения компонентов.

Как видно из приведенного примера, схема превращения необходима в предсказании и объяснении динамического изменения содержания веществ в реагирующей системе по мере протекания в ней химических превращений.

3.3.2. Скорость превращения и скорость реакции

В химической технологии используют два показателя скорости химического процесса – *скорость превращения вещества* и *скорость реакции*.

Скорость превращения вещества w_i определяется количеством вещества, превращающегося в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$w_i = \frac{\text{Кол-во превращенного } i\text{-го вещества}}{\text{Ед. времени} \cdot \text{Ед. реакционного пространства}}$$

Реакционным пространством является объем, за исключением тех случаев, когда превращение происходит на границе раздела фаз. Тогда реакционным пространством считается поверхность.

Для исходных компонентов $w_i < 0$ (вещество расходуется), для продуктов $w_i > 0$ (вещество образуется).

Из уравнения для простой реакции, представленного в алгебраической форме

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

вытекает постоянство соотношения между количеством ΔN_i превращенных веществ и их стехиометрическими коэффициентами:

$\Delta N_i/v_i = \text{const}$ и аналогичное соотношение для скоростей превращения веществ: $w_i/v_i = \text{const}$.

Это отношение назовем *скоростью реакции*:

$$r = w_i/v_i \quad (3.54)$$

Следует отметить, что знак скорости превращения w_i определяет, образуется или расходуется вещество, тогда как скорость реакции r всегда положительна. Через скорость реакции можно вычислить скорости превращения веществ

$$w_i = v_i r. \quad (3.55)$$

Если реакция сложная и вещество участвует в нескольких частных реакциях, то

$$w_i = \sum_j v_{ij} r_j, \quad (3.56)$$

где r_j — скорость j -ой реакции (этапа сложной реакции).

Как и константа равновесия, величина скорости реакции зависит от формы записи реакции. Например, реакцию синтеза аммиака можно записать: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ либо $0,5N_2 + 1,5H_2 = NH_3$. Если скорость образования аммиака w_{NH_3} будет количественно однозначна, то скорости реакции, определенные по первому или второму уравнению по формуле (3.54), будут различаться в два раза: в первом уравнении реакции $v_{NH_3} = 2$ и $v_{NH_3} = 1$ — во втором.

Данная зависимость кинетической характеристики процесса от способа записи стехиометрического уравнения делает некорректным такое определение скорости реакции. Однако в химической технологии это оправдано. Во-первых, в задачу технологических расчетов входит определение изменения количества каждого компонента химической реакции. Соответственно, определяющими параметрами являются w_i . Во-вторых, в экспериментальных исследованиях кинетики реакции скорость превращения контролируют по скорости превращения одного из веществ, т.е. опять по величине w_i . Поэтому использовать строгое определение скорости реакции, которое приведено в учебниках о кинетике химических превращений, в технологических расчетах неудобно. На практике, определяя величину скорости реакции, сначала записывают ее уравнение, а затем используют уравнение (3.55) или (3.56) для расчета скорости превращения любого компонента.

Нередко скорость реакции определяют по изменению концентрации одного из компонентов во времени $r = dC/dt$. Но это не всегда применимо, т.к. в этом случае определение скорости реакции связано с определенным веществом. С другой стороны, концентрация вещества

может меняться не только в результате его превращения, но и вследствие изменения объема реагирующей смеси (см. разд. 3.1.4). А когда в реакционный сосуд непрерывно подают исходные вещества и непрерывно выводят соответствующее количество продуктов, как это часто организовано в производстве, то концентрация вещества не будет меняться во времени, т.е. $dC/dt = 0$. Но реакция протекает! Таким образом, уравнение $r = dC/dt$ показывает связь между скоростью превращения и изменением концентрации вещества только в закрытом сосуде, т.е. позволяет рассчитать скорость реакции в таком процессе, но не является ее определением.

3.3.3. Кинетическое уравнение реакции

Скорость реакции во многом зависит от условий ее протекания, главным образом, от температуры и концентрации (парциальных давлений) компонентов. На скорость реакции в каталитических процессах влияет также природа и концентрация катализатора, на скорость фотохимических реакций — интенсивность излучения и т.д.

Кинетическое уравнение, или кинетическая модель, реакции — зависимость скорости реакции от условий ее протекания.

Формы кинетических уравнений весьма разнообразны. Методы построения кинетических моделей и способы определения ее параметров являются предметом специального раздела физической химии.

Для элементарной реакции $A + B = R + \dots$, т.е. протекающей в одну стадию, кинетическое уравнение строится на основе закона действующих масс:

$$r = kC_A C_B, \quad (3.57)$$

где k — константа скорости реакции; C_A , C_B — концентрации компонентов A и B.

Отметим, что закон действующих масс применим строго только к элементарной реакции, в которой взаимодействие компонентов происходит в одну стадию. Большинство реакций — сложные по механизму и состоят из ряда последовательных взаимодействий (стадий). В общем виде кинетическое уравнение представляется в виде

$$r = k f(C), \quad (3.58)$$

в котором на скорость реакции влияют все компоненты реакции.

При протекании сложной реакции количество кинетических уравнений вида (3.58) будет равно количеству частных реакций в общей схеме превращения.

В кинетическом уравнении (3.58) k — константа скорости реакции, зависимость которой от температуры и энергии активации описывает-

ся уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (3.59)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, связанный с вероятным числом ударений; E — энергия активации.

Из уравнения следует, что чем больше E , тем интенсивнее увеличивается k с ростом температуры. Это соотношение нужно для оценки влияния температуры на скорость разных реакций. Например, две реакции охарактеризованы энергиями активации E_1 и E_2 , причем $E_1 > E_2$ и с увеличением температуры скорости обеих реакций возрастают. Соотношение (3.59) позволяет сделать вывод, что с увеличением температуры будут возрастать и скорости реакций, но для реакции с энергией активации E_1 это возрастание будет больше (рис. 3.8).

Кинетическое уравнение вида (3.58) описывает скорость *простой необратимой реакции* (или частной необратимой реакции в сложной схеме превращения).

Простая обратимая реакция $A = R$ фактически представляет собой сложную, в которой протекают два частных превращения: A превращается в R (прямая реакция) и R превращается в A (обратная реакция). Скорость реакции r будет равна разности скоростей прямой r_1 и обратной r_2 реакций: $r = r_1 - r_2$.

Пусть обе реакции являются реакциями первого порядка: $r_1 = k_1 C_A$, $r_2 = k_2 C_R$. Тогда

$$r = k_1 C_A - k_2 C_R = k_1 C_A \left[1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \right]$$

В преобразованном уравнении перед квадратной скобкой стоит выражение скорости прямой реакции.

В условиях равновесия концентрации компонентов A и R будут $C_{A, \text{равн}}$ и $C_{R, \text{равн}}$ соответственно и $r = 0$. Это возможно, если выражение в квадратных скобках равно нулю, т.е. $C_{R, \text{равн}}/C_{A, \text{равн}} = k_1/k_2$.

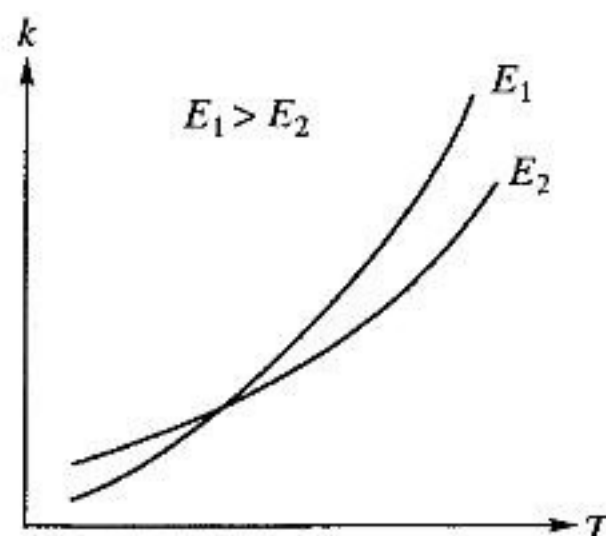


Рис. 3.8. Изменение с температурой T константы скорости реакции k при различных значениях энергии активации E

Термодинамическое условие равновесия (3.37) для обратимой реакции $A \rightleftharpoons R$ устанавливает связь между константой химического равновесия и концентрацией исходных и конечных компонентов реакции: $K_p = (C_R/C_A)_{\text{равн}}$. Приравняв последние два уравнения, можно обнаружить связь кинетических (k_1, k_2) и термодинамического (K_p) параметров:

$$k_1/k_2 = K_p. \quad (3.60)$$

Используя зависимости k_1, k_2, K_p от температуры

$$k_1 = k_{10}e^{-E_1/RT}; k_2 = k_{20}e^{-E_2/RT}; K_p = K_{p0}e^{Q_p/RT},$$

получаем

$$Q_p = E_2 - E_1,$$

т.е. тепловой эффект обратимой реакции равен разности энергий активации обратной и прямой реакций. Это фундаментальное соотношение можно наглядно продемонстрировать на диаграмме, показывающей изменение энергетического потенциала по пути реакции (рис. 3.9). Потенциалы исходного вещества A и продукта R обозначены $E_{\text{исх}}$ и $E_{\text{прод}}$. Чтобы превращение A в R совершилось, необходимо преодолеть энергетический барьер величиной E_1 (энергия активации прямой реакции). Аналогично, для обратного превращения R в A , условием будет преодоление E_2 . Разность между E_1 и E_2 — освобожденная энергия в результате превращения — тепловой эффект Q_p .

Для экзотермической реакции $Q_p > 0$ и $E_2 > E_1$ (пример на рис. 3.9). Для эндотермической $Q_p < 0$ и $E_2 < E_1$.

Скорость любой обратимой реакции всегда можно представить как:

$$r = r_1 \left[1 - \frac{1}{K_p} \prod_i C_i^{v_i} \right].$$

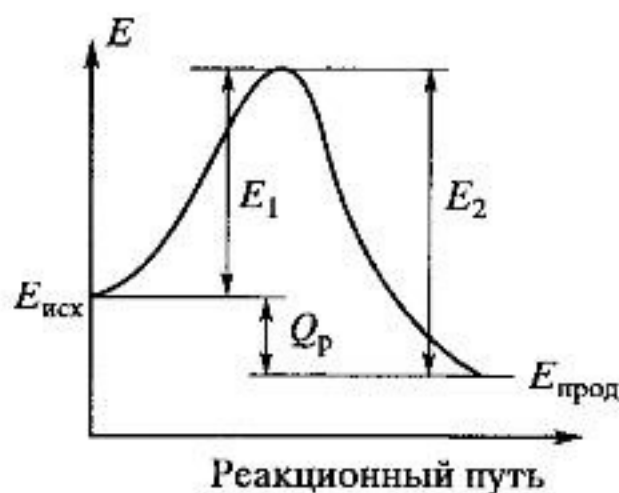


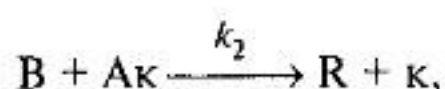
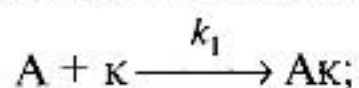
Рис. 3.9. Изменение энергетического потенциала реагирующей системы E по пути реакции

В данном случае $\prod_i C_i^{\nu_i}$ — выражение закона действующих масс в уравнении равновесия (3.37) в приложении к текущим концентрациям.

3.3.4. Кинетические уравнения некоторых химических превращений

Кинетические модели могут представлять очень сложные зависимости, которые можно построить на основе механизма реакции. Приведем примеры простейших кинетических уравнений.

Каталитическая реакция $A + B = R$ всегда состоит не менее, чем из двух элементарных стадий:



где k — катализатор; Ak — промежуточное соединение A с катализатором; k_1, k_2 — константы скорости элементарных стадий.

Скорость каждой стадии описывается кинетическим уравнением в соответствии с законом действующих масс подобным уравнению (3.57). Обозначим долю поверхности катализатора, занятую промежуточным соединением через θ (концентрация Ak). Тогда $(1 - \theta)$ — концентрация активных центров катализатора. В стационарном состоянии скорости первой и второй элементарных стадий равны:

$$k_1 C_A (1 - \theta) = k_2 C_B \theta.$$

Из этого уравнения получаем

$$\theta = k_1 C_A / (k_1 C_A + k_2 C_B).$$

Скорость превращения A в R будет равна скорости второго этапа реакции:

$$r = k_2 C_B \theta = \frac{k_1 k_2 C_A C_B}{k_1 C_A + k_2 C_B}. \quad (3.61)$$

Из сопоставления кинетических уравнений для элементарной реакции (3.57) и для многостадийной (3.61) становится очевидным различие в зависимости скорости реакции от концентрации (рис. 3.10). Скорость элементарной реакции линейно растет с увеличением концентрации исходного компонента A (прямая 1 на рис. 3.10), тогда как

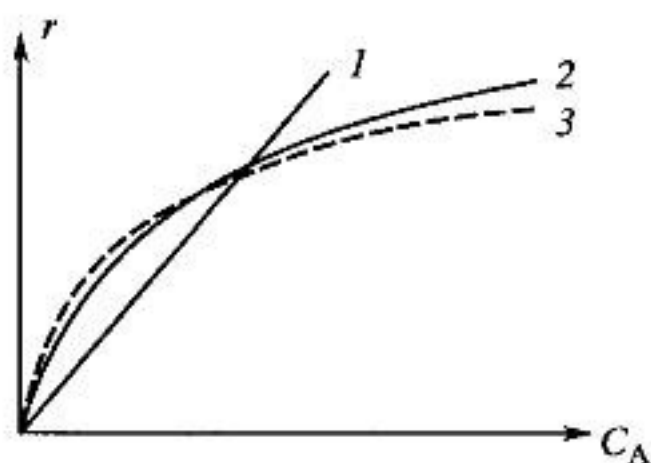
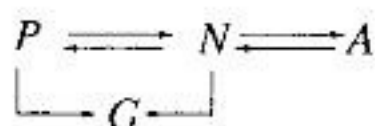


Рис. 3.10. Зависимость скорости r элементарной (1) и многостадийной (2) реакций от концентрации C_A . Кривая 3 получена аппроксимацией степенной зависимости $r = C_A^n$

зависимость двухстадийной реакции имеет линейный характер до момента насыщения катализатора промежуточным веществом АК (кривая 2 на рис. 3.10). Дальнейшее увеличение концентрации компонента А практически не влияет ни на скорость первой, ни на скорость второй стадии реакции.

Процессы нефтепереработки представляют собой *многокомпонентную реагирующую систему*, в которой протекают сотни реакций. Представить покомпонентный состав, детальную схему превращений и кинетические уравнения каждой реакции представляет собой чрезвычайно трудоемкую задачу. В этом случае нужно выделить группы компонентов, сходных по своим химическим свойствам, представить каждую группу псевдокомпонентами и определить возможность превращения между ними. Например, в наиболее простом варианте гидрокрекинга углеводородов можно выделить парафиновые (P), нафтеновые (N) и ароматические (A) углеводороды, газообразные продукты крекинга (G) и представить следующую схему превращений между ними:



Скорости w превращения выделенных псевдокомпонентов представлены уравнениями, характерными для превращения индивидуальных компонентов. Например, для конверсии нафтен в парафины

$$w = k p_N \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_A p_{H_2}^3}{p_N} \right),$$

где p_A, p_N, p_{H_2} — парциальные давления соответствующих групп углеводородов и водорода; k, K_p — константы скорости и равновесия реакции.

Другой пример сложных по механизму протекания реакций — *биохимические превращения*. В основе процессов биохимической техноло-

гии лежит расширенное воспроизводство микробных клеток и получение продуктов метаболизма (превращения поступающих в клетку веществ в конечные продукты). Скорость биохимического превращения определяется биохимическими процессами в клетке и развитием их популяции. Протекает множество ферментативных реакций, изученных еще не в полном объеме, тем не менее, в основные группы клеточных процессов можно объединить превращения, определяющие рост и размножение (отпочкование) клеток, утилизацию субстрата (питательной среды для них), образование продуктов метаболизма. Для объяснения структуры кинетического уравнения приведем его пример.

Скорость простого размножения клеток r_x в ограниченном объеме

$$r_x = k_x x - \beta x^2$$

пропорциональна их концентрации за вычетом слагаемого, учитывающего взаимовлияние клеток в ограниченном объеме, или эффекта тесноты.

Скорость утилизации (потребления) субстрата r_s определяется по формуле:

$$r_s = k_s C_s / (1 + k_{1s} C_s) \text{ или } r_s = k_s C_s / (1 + k_{1s} C_s + k_{2s} C_s^2).$$

Рост r_x ограничен увеличением концентрации субстрата C_s (первое приведенное уравнение) и даже может уменьшаться при его больших концентрациях (второе уравнение). Это вызвано эффектом «ожирения» клеток и уменьшением их активности.

Продукты метаболизма также могут ингибировать скорость их образования r_p при увеличении концентрации продуктов C_p

$$r_p = k_p C_p / (1 + k_{1p} C_p).$$

Константы и параметры, входящие в приведенные уравнения, зависят от природы биомассы, состава субстрата, возраста клеток, условий процесса.

При протекании *фотохимической реакции* происходит возбуждение одного из реагентов излучением: $A \xrightarrow{h\nu} A^*$. Интенсивность поглощения энергии в единице объема J определяется законом Ламберта Бэра: $J = \epsilon I C_A$, в котором ϵ — коэффициент поглощения, I — энергия светового потока. Возбужденная молекула A^* может вступить во взаимодействие с другим компонентом: $A^* + B \xrightarrow{k} R$, или регенерироваться с выделением теплоты: $A^* \xrightarrow{k_p} A + Q$. В стационарном состоянии

$$\epsilon I C_A = k C_B C_{A^*} + k_p C_{A^*} \text{ и } C_{A^*} = \epsilon I C_A / (k_p + k C_B).$$

Отсюда выразим скорость фотохимической реакции:

$$r = kC_B C_{A^*} = \frac{\epsilon k I C_A C_B}{k_p + k C_B}.$$

Количество вещества g , образовавшегося в результате *электрохимической реакции*, в соответствии с законом Фарадея пропорционально количеству электричества Q , прошедшего через электролит за время t : $g = \alpha Q = \alpha It$, а скорость реакции

$$r = \eta \alpha I,$$

где α — электрохимический эквивалент данного вещества; I — сила тока; η — коэффициент использования тока, или выход по току.

Иногда кинетическое уравнение представляют эмпирической зависимостью (в литературе ее определяют как «формальная кинетика»)

$$r = k C_A^n. \quad (3.62)$$

Показатель степени n называют *порядком реакции* по компоненту А. Соответствующая зависимость $r(C_A)$ представлена кривой 3 на рис. 3.10. Из сопоставления кривых 2 и 3, полученных из экспериментальных данных и путем аппроксимации, видно, что кинетическое уравнение, представленное степенным уравнением (3.62), может совпадать с кинетическим уравнением (3.61), обоснованным механизмом реакции, только в некотором интервале концентраций. Поэтому надежное предсказание протекания реакционного процесса может гарантировать только использование кинетического уравнения, полученного на основе изучения механизма химического превращения.

В данном учебнике при рассмотрении основных свойств химических процессов будут использованы степенные зависимости и кинетические уравнения, дабы не загружать материал математическими усложнениями.

3.3.5. Скорость тепловыделения

Скорость тепловыделения q подобно скорости превращения веществ определяет количество теплоты, выделяющейся в реакции, в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$q = \frac{\text{Кол-во теплоты}}{\text{Ед. времени} \cdot \text{Ед. реакционного пространства}}.$$

Величина q зависит от скорости r и теплового эффекта Q_p реакции:

$$q = Q_p \cdot r.$$

Скорость тепловыделения при протекании сложной реакции определяется суммированием тепловыделения всех j -ых частных реакций

$$q = \sum Q_{pj} r_j$$

* * *

Рассмотренные выше физико-химические закономерности являются основой расчета химико-технологических процессов. Отдельные теоретические положения, необходимые для изучения частных случаев химической технологии, будут рассмотрены далее.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Чем отличается система стехиометрических уравнений и схема превращения?
2. Что такое скорость превращения вещества и скорость химической реакции?
3. Как связаны скорость превращения вещества и скорость химической реакции при протекании простой и сложной реакций?
4. Какую размерность может иметь скорость превращения вещества?
5. Что такое кинетическая модель реакции (кинетическое уравнение)?
6. Представьте в общем виде кинетическую модель обратимой реакции.
7. Отрадите зависимость константы скорости реакции от температуры. Составьте влияние температуры на скорость реакций с разными значениями энергий активации (например, $E_1 > E_2$).
8. Будут ли различаться кинетические модели реакции $A + B = R$, протекающей в одну стадию (простая по механизму) и многостадийной, например, каталитической? Получите соответствующие кинетические модели для подтверждения Вашего ответа.
9. Какие существуют практические приемы для увеличения скорости химического превращения?
10. Как рассчитать скорость тепловыделения в химическом превращении?

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ

■ 4.1. ВИДЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

Химический реактор — устройство, предназначенное для проведения в нем химических превращений.

Химический реактор — понятие обобщенное, относится к реакторам, колоннам, башням, автоклавам, камерам, печам, контактными аппаратам, полимеризаторам, дожигателям, гидрогенизаторам, окислителям и другим аппаратам, названия которых происходят из-за их назначения или даже внешнего вида. Общий вид реактора и схемы некоторых из них приведены на рис. 4.1.

Емкостной реактор 1 оснащен мешалкой, которая перемешивает реагенты (чаще жидкости, суспензии), помещаемые внутрь аппарата. Температурный режим поддерживается с помощью теплоносителя, циркулирующего в рубашке реактора или во встроенном в него теплообменнике. После проведения реакции продукты выгружают, и после очистки реактора цикл повторяется. Процесс периодический.

Емкостной реактор 2 является проточным, т.к. реагенты (чаще газ, жидкость, суспензия) непрерывно проходят через него. Газ барботирует через жидкость.

Колонный реактор 3 характеризуется отношением высоты к диаметру, которое для промышленных реакторов составляет 4–6 (в емкостных реакторах это отношение около 1). Взаимодействие газа и жидкости такое же, как в реакторе 2.

Насадочный реактор 4 оснащен кольцами Рашига или другими небольшими элементами — насадкой. Взаимодействуют газ и жидкость. Жидкость стекает по насадке, а газ движется между элементами насадки.

Реакторы 5–8 в основном используют для взаимодействия газа с твердым реагентом.

В реакторе 5 твердый реагент неподвижен, газообразный или жидкий реагент непрерывно проходит через него. Процесс — периодический по твердому веществу.

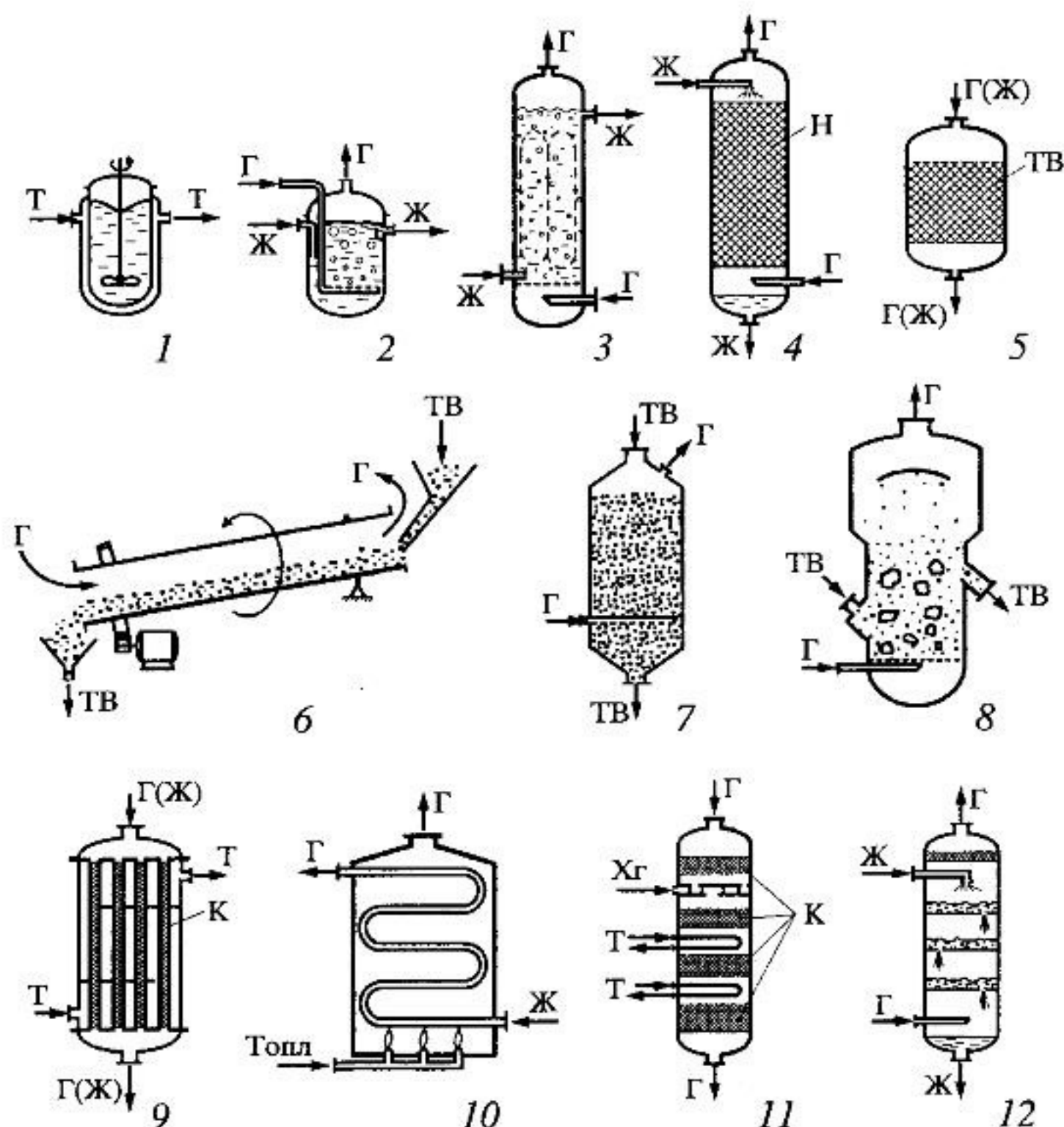


Рис. 4.1. Схемы химических реакторов:

Г — газ; Ж — жидкость; Т — теплоноситель; Н — насадка; ТВ — твердый реагент; К — катализатор; Хг — холодный газ; Топл — топливо

Реакторы 6–8 модифицированы таким образом, чтобы и по твердому реагенту процесс являлся непрерывным. Твердый реагент продвигается вдоль вращающегося наклонно установленного круглого реактора 6 или просыпается через реактор 7. В реакторе 8 газ подается снизу под большим давлением так, что твердые частицы оказываются во взвешенном состоянии, образуя псевдооживленный, или кипящий, слой, обладающий некоторыми свойствами жидкости.

Трубчатый реактор 9 по виду подобен кожухотрубному теплообменнику. Через трубки, в которых протекает реакция, проходят газо-

образные или жидкие реагенты. Обычно в трубки загружен катализатор. Температурный режим обеспечивают циркуляцией теплоносителя в межтрубном пространстве.

Реакторы 5 и 9 используют также для проведения процессов на твердом катализаторе.

Трубчатый реактор 10 часто применяют для осуществления высокотемпературных гомогенных реакций, в том числе в вязкой жидкости (например, пиролиз тяжелых углеводородов). Нередко такие реакторы называют печами.

Многослойный реактор 11 оснащен системой, позволяющей охлаждать или нагревать реагент, находящийся между несколькими слоями твердого вещества, выполняющего роль, например, катализатора. На рисунке показано охлаждение исходного газообразного вещества холодным газом, введенным между верхними слоями катализатора, и теплоносителем через систему теплообменников, помещенных между другими слоями катализатора.

Многослойный реактор 12 предусмотрен для проведения в нем газожидкостных процессов.

Приведенные на рис. 4.1 схемы отображают лишь часть применяемых в промышленности реакторов. Однако проведенная далее систематизация конструкций реакторов и протекающих процессов, позволяет разобраться и провести исследование в любом из них.

Для всех реакторов характерны общие структурные элементы, представленные в реакторе на рис. 4.2, аналогичном 11-му на рис. 4.1.

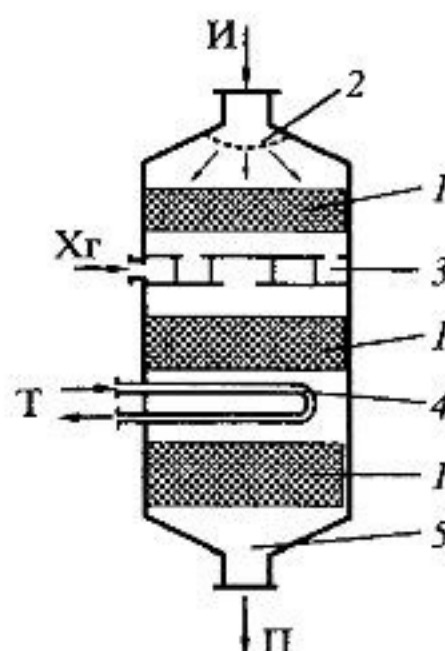
Реакционную зону 1, в которой протекает химическая реакция, представляют несколько слоев катализатора. Она есть во всех реакторах: в реакторах 1–3 на рис. 4.1 – это слой жидкости, в реакторах 4, 5, 7 – слой насадки или твердого компонента, в реакторах 6, 8 – часть объема реактора с твердым компонентом, в реакторах 9, 10 – внутренний объем трубок, где протекает реакция.

Исходная реакционная смесь подается через верхний штуцер. Чтобы обеспечить равномерно распределенное прохождение газа через реакционную зону, обуславливающее однородный контакт реагентов, установлен распределитель потока. Это – *устройство ввода 2*. В реакторе 2 на рис. 4.1 распределителем газа является барботер, в реакторе 4 – разбрызгиватель.

Между первым сверху и вторым слоями два потока смешиваются в *смесителе 3*. Между вторым и третьим слоями помещен *теплообменник 4*. Эти структурные элементы предназначены для изменения состава и температуры потока между реакционными зонами. Теплообмен с реакционной зоной (отвод теплоты, выделяющейся в результате протекания экзотермических реакций или подогрев реагирующей смеси) осуществляется через поверхность встроенных теплообменни-

Рис. 4.2. Структурные элементы химического реактора:

1 — реакционная зона; 2 — входное и распределительное устройство; 3 — смеситель, 4 — теплообменник, 5 — выходное устройство; Хг — холодный газ; Т — теплоноситель; И и П — исходный и конечный продукты соответственно



ков или через внутреннюю поверхность рубашки реактора (аппарат 1 на рис. 4.1), либо через стенки труб в реакторах 9, 10. Реактор может быть оснащен устройствами разделения потоков.

Продукты выводятся через выходное устройство 5.

В теплообменниках и устройствах ввода, вывода, смешения, разделения, распределения потоков протекают физические процессы. Химические реакции осуществляются в основном в реакционных зонах, которые будут дальнейшим объектом исследования. Процесс, происходящий в реакционной зоне, представляет собой совокупность частных этапов, которые схематически показаны на рис. 4.3 для каталитического и газожидкостного взаимодействия.

Рис. 4.3, а представляет схему реакционного процесса с участием катализатора, через неподвижный слой которого проходит общий

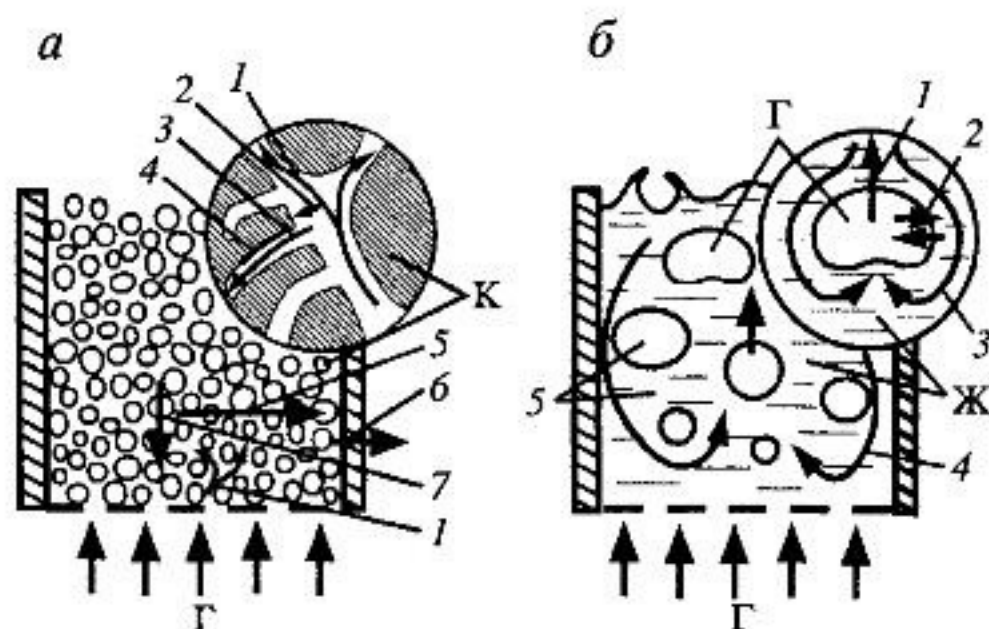


Рис. 4.3. Схема потоков в каталитическом (а) и газожидкостном (б) процессах. Пояснение см. в тексте

(конвективный) поток газообразных реагентов (1). Реагенты диффундируют к поверхности зерен (2) и проникают в поры катализатора (3), на внутренней поверхности которых протекает реакция (4). Образующиеся продукты реакции обратным путем отводятся в поток. Выделяющаяся в результате химического превращения теплота за счет теплопроводности переносится по слою (5), а от слоя через стенку — к хладагенту (6). Возникающие градиенты концентраций и температуры вызывают дополнительные потоки теплоты и вещества (7) к основному конвективному движению реагентов в слое.

На рис. 4.3, б представлен процесс в слое жидкости, через который барботирует газ. Между пузырями (1) газа и жидкостью происходит массообмен реагентами (2). Динамика жидкости складывается из движения около пузырей (3) и циркуляции в масштабе слоя (4). Первое — подобно турбулентной диффузии, второе аналогично циркуляционному конвективному движению жидкости через реакционную зону. В жидкости и, в общем случае, в газе протекает химическое превращение (5).

Приведенные примеры показывают сложную структуру процессов, протекающих в реакционной зоне. Если учесть множество схем и конструкций существующих реакторов, то разнообразие процессов в них многократно возрастает. Необходим научный метод, позволяющий систематизировать это многообразие, найти общность в нем, выработать систему представлений о закономерностях явлений и связей между ними, т.е. создать теорию химических процессов и реакторов. Такой научный метод рассмотрен далее.



4.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ

Модель и моделирование. Моделирование — метод исследования объекта (явления, процесса, устройства) на модели — давно используется в различных областях науки и техники с целью исследования самого объекта исследованием его модели. Полученные свойства модели переносят на свойства моделируемого объекта.

Модель — специально созданный для изучения объект любой природы, более простой, чем исследуемый, по всем свойствам, кроме тех, которые надо изучить, и способный заменить исследуемый объект так, чтобы получить новую информацию о нем.

Известный пример моделирования: изучение потока воздуха обтекающего летящий самолет, проводят исследованием обтекания его модели в аэродинамической трубе. В данном случае самолет — изучаемый объект, модель — уменьшенный геометрически подобный макет

корпуса самолета. Установив соответствующие датчики, можно получить данные о структуре потока около корпуса, сопротивлении движению, подъемной силе и т.д. Но эта модель не даст новых сведений о других свойствах самолета, например, об удобстве и безопасности пассажира в кресле. Для этого необходимо построить другую модель — отдельное кресло с манекеном на устройстве, воспроизводящем все возможные положения человека в полете. Таким образом, при исследовании процесса на каждой модели исследуются отдельные явления (обтекание корпуса самолета потоком воздуха в одном случае или положение человека в кресле в другом случае) и влияние соответствующих параметров процесса (конфигурация корпуса и скорость потока в одном случае или конструкция кресла в другом). Учитываемые в каждой модели явления и параметры называются *составляющими* модели.

Для изучения разных свойств объекта может быть создано несколько моделей, каждая из которых отвечает определенной цели исследования, однако и одна модель может дать необходимую информацию о нескольких изучаемых параметрах, тогда можно говорить о единстве «цель—модель». Если модель отражает большее (или меньшее) число свойств, то она называется *широкой* (или *узкой*). Используемое иногда понятие «общая модель» как отражающая все свойства объекта — бессмысленно по сути.

Чтобы достигнуть поставленной цели, изучаемая модель должна быть подвергнута влиянию те же факторов, что и объект. Составляющие и параметры процесса, влияющие на изучаемые свойства, называются *существенными составляющими* модели. Изменение некоторых параметров может очень слабо влиять на свойства объекта. Такие составляющие и параметры называют несущественными, и их можно не учитывать в построении модели. Соответственно, *простая* модель содержит лишь существенные составляющие, иначе модель будет *избыточной*, поэтому простая модель не есть простая по внешним признакам (например, несложная по структуре или конструкции). Но если в модель входят не все составляющие, существенно влияющие на изучаемые свойства, то она будет *неполной*, и результаты ее исследования могут не точно предсказать поведение реального объекта. В этом и заключается творчество и научный подход к построению модели — выделить именно те явления и учесть именно те параметры, которые являются существенными для изучаемых свойств.

Кроме предсказания заданных свойств, модель должна давать информацию о неизвестных свойствах объекта. Это может быть достигнуто лишь в том случае, если модель является простой и полной, тогда в ней могут проявиться новые свойства.

Физическое и математическое моделирование. Впервые моделирование как метод научного познания был использован в аэро- и гидро-

механике. Исследования проводились на установках небольшого масштаба (моделях), и результаты переносились на реальный объект большого масштаба. Для этого была разработана теория подобия. Основой таких исследований является **физическое моделирование, при котором природа модели и исследуемого объекта одинаковы**. Пример физического моделирования — исследование обтекания самолета воздухом на модели в аэродинамической трубе.

В таком методе исследования устанавливается подобие явлений (процессов) в объектах разного масштаба, основанное на количественной связи между величинами, характеризующими эти явления. Такими величинами являются: геометрические характеристики объекта (форма и размеры); механические, теплофизические и физико-химические свойства рабочей среды (скорость движения, плотность, теплоемкость, вязкость, теплопроводность и др.); параметры процесса (гидравлическое сопротивление, коэффициенты теплопередачи, массообмена и др.). Развитая теория подобия устанавливает между ними определенные отношения, называемыми критериями подобия. Обычно их обозначают начальными буквами имен известных ученых и исследователей (например, Re — критерий Рейнольдса, Nu — критерий Нуссельта, Ar — критерий Архимеда). Для характеристики какого-либо явления (теплоотдачи, массопереноса и т.д.) устанавливаются зависимости между критериями подобия — критериальные уравнения.

Физическое моделирование и теория подобия нашли широкое применение в химической технологии при исследовании тепловых и диффузионных процессов. Критериальные уравнения для расчета некоторых параметров тепло- и массопереноса будут использованы далее.

Попытки использования теории подобия для химических процессов и реакторов оказались неудачными вследствие ограниченности ее применения. Причины заключаются в следующем. Химическое превращение зависит от явлений переноса теплоты и вещества, так как они создают соответствующие температурные и концентрационные условия в месте проведения реакции. В свою очередь, химическая реакция изменяет состав и теплосодержание (и, соответственно, температуру) реагирующей смеси, что изменяет перенос теплоты и вещества. Таким образом, в реакционном технологическом процессе участвуют химическая (превращение веществ) и физическая (перенос) его составляющие. В аппарате небольшого размера выделяющаяся теплота реакции легко теряется и слабо влияет на скорость превращения, поэтому основной вклад в результаты процесса вносит химическая составляющая. В аппарате же большого размера выделяющаяся теплота «запирается» в реакторе, существенно изменяя поле температур и, следовательно, скорость и результат протекания реакции. Следовательно,

химические и физические составляющие реакционного процесса в целом зависят от масштаба. Вклад физической составляющей в реакционный процесс в аппарате большого масштаба становится существенным.

Другой причиной является несовместимость условий подобия для химических и физических составляющих процесса в реакторах разного масштаба. Например, превращение реагентов зависит от времени пребывания их в реакторе, равного отношению размера аппарата к скорости потока. Условия тепло- и массопереноса, как следует из теории подобия, зависят от критерия Рейнольдса, пропорционального произведению размера аппарата на скорость потока. Сделать одинаковыми в аппаратах разного масштаба и отношение, и произведение двух величин (в данном примере размера и скорости) невозможно.

Трудности масштабного перехода объекта к модели для реакционных процессов удается преодолеть, используя **математическое моделирование**, в котором модель и объект имеют разную физическую природу, но одинаковые свойства. Например, механический маятник и замкнутый электрический контур, состоящий из конденсатора и катушки индуктивности, имеют разную физическую природу, но одинаковое свойство: колебание (механическое и электрическое соответственно).

Свойства этих устройств описываются одним и тем же уравнением колебания:

$$a \frac{d^2 x}{dt^2} + x = 0,$$

где для маятника: x — его отклонение от оси колебаний, $a = l_m/g$ — отношение длины маятника l_m к ускорению силы тяжести g ; для колебательного контура: $x = I$ — сила тока в контуре, $a = LC$ — произведение индуктивности L и емкости C .

Отсюда и название вида моделирования — математическое. Параметры устройств (l_m/g — для маятника и LC — для электрического контура), можно подобрать таким образом, чтобы колебания по частоте были одинаковыми. Тогда электрический колебательный контур будет моделью маятника. Также можно исследовать решение приведенного уравнения и предсказать свойства маятника. Соответственно, математические модели подразделяются на *реальные*, представленные неким физическим устройством, и *знаковые*, представленные математическими уравнениями. Классификация моделей представлена на рис. 4.4.

Для построения реальной математической модели необходимо сначала создать знаковую, и обычно математическую модель отождествляют с уравнениями, описывающими объект. Универсальной реальной математической моделью является электронная вычислительная



Рис. 4.4. Классификация моделей

машина (ЭВМ). По уравнениям, описывающим объект, ЭВМ «настраивают» (программируют), и ее «поведение» будет описываться этими уравнениями. Далее именно знаковую математическую модель будем называть математической моделью процесса.

О подобии математических моделей разных процессов. Как уже было показано, процессы движения механического маятника и изменения силы тока в электрическом контуре могут быть представлены одинаковыми математическими моделями, т.е. описываться одним и тем же дифференциальным уравнением второго порядка. Решение этого уравнения есть функция $x(t)$, которая указывает на колебательный вид движения этих разных по природе объектах. Из решения уравнения также можно определить изменение во времени положения маятника относительно вертикальной оси или изменение во времени направления тока и его величины. Это — интерпретация свойств математической модели на показатели изучаемых объектов. В этом проявляется весьма полезная особенность математического моделирования. Подобными математическими моделями могут быть описаны разные процессы. Такая «универсальность» математической модели проявляется в исследовании, например, процессов в емкостном I и трубчатом 9 реакторах на рис. 4.1 (см. разд. 4.1), изучении взаимодействия газообразного реагента с твердой частицей и гетерогенно-каталитического процесса (разд. 4.5.2 и 4.5.3), рассмотрении критических явлений на единичном зерне катализатора и в объеме реактора 8 на рис. 4.1 (разд. 4.7.2 и 4.10.3).

Математическое моделирование химических процессов и реакторов. В общем виде математическое моделирование реакторов можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 4.5. Поскольку в различных по масштабу реакционных процессах влияние физических и химических составляющих (явлений) на реакционный процесс различное, выявление этих явлений и их взаимодействие — *анализ* — наиболее существенный момент в математическом моделировании химических процессов и реакторов. Следующим этапом является определение термодинамических и кинетических закономерностей для химических превращений (*химические явления*), параметров явлений переноса (*физические явления*) и их взаимодействие. Для этого используют дан-

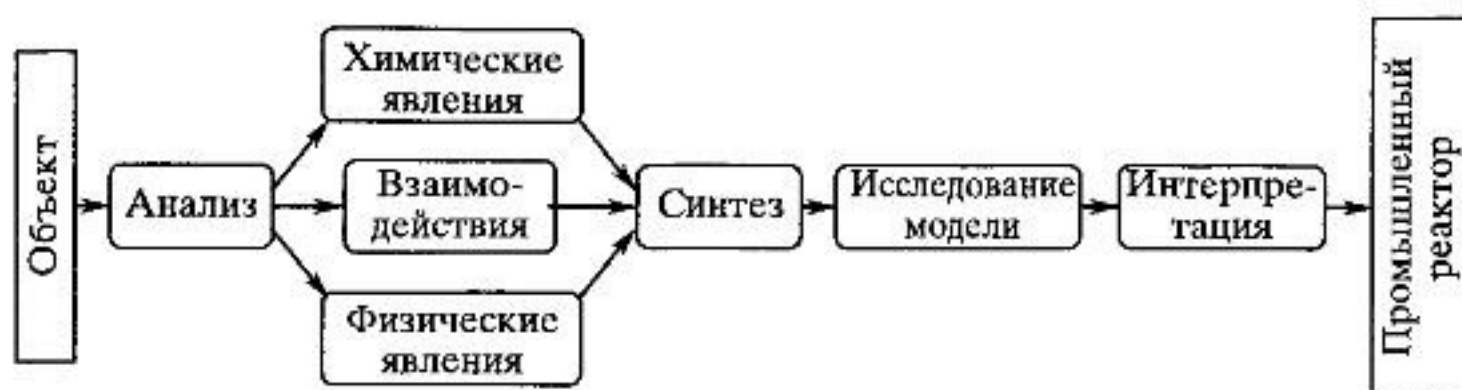


Рис. 4.5. Схема математического моделирования химических процессов и реакторов

ные экспериментальных исследований. Математическое моделирование не исключает эксперимент, а активно его использует, но эксперимент прецизионный, направленный на исследование закономерностей отдельных составляющих процесса. Результаты анализа процесса и исследования его составляющих позволяют построить математическую модель процесса (этап *синтез* на рис. 4.5) — уравнения, описывающие его. Модель создается на основе фундаментальных законов природы, например, сохранения массы и энергии, полученных сведений об отдельных явлениях и установленных взаимодействиях между ними. *Исследование модели* направлено на изучение ее свойств, при этом используется математический аппарат качественного анализа и вычислительные методы, или, как говорят, проводится вычислительный эксперимент. Полученные свойства модели далее следует *интерпретировать* как свойства изучаемого объекта, которым в данном случае является химический реактор. Например, математическую зависимость $y(\tau)$ необходимо представить в виде изменения концентрации веществ по длине реактора или во времени, а несколько корней уравнения интерпретировать как неоднозначность режимов и т.д.

Тем не менее, даже приблизительная схема процесса в слое катализатора (рис. 4.3) включает довольно много составляющих, соответственно модель процесса будет довольно сложная, и ее анализ неоправданно усложнен. Для сложного объекта (процесса) используется специальный подход к построению модели, заключающийся в его разделении на ряд более простых операций, различающихся масштабом. Например, в каталитическом процессе выделяются: реакция на поверхности зерна, процесс на одиночном зерне катализатора и процесс в слое катализатора.

Каталитическая реакция — сложный многостадийный процесс, протекающий в масштабе размера молекул. Скорость реакции определяется условиями ее протекания (концентрация и температура) и не зависит от того, где такие условия созданы: в реакторе малого или большого размера, — т.е. *не зависит от масштаба* всего процесса. Изу-

чение сложного механизма реакции позволяет построить ее кинетическую модель — уравнение зависимости скорости реакции от условий ее протекания. Понятно, что эта модель будет значительно проще, чем система уравнений всех стадий реакции, и ее исследование будет информативным.

Процесс на отдельном зерне катализатора, размером несколько миллиметров, включает реакцию, представленную ее кинетической моделью, и перенос вещества и теплоты в порах зерна и между его наружной поверхностью и обтекающим потоком. Превращение на зерне определяется условиями протекания процесса — составом, температурой и скоростью обтекающего потока и не зависит от того, где созданы такие условия — в реакторе малого или большого размера, т.е. *не зависит от масштаба* всего процесса. Анализ полученной модели позволяет получить свойства процесса, например, скорости превращения в виде зависимости только от условий его протекания — наблюдаемую скорость превращения.

Процесс в слое катализатора включает процесс на зерне, для которого закономерности уже выявлены, и перенос теплоты и вещества в масштабе слоя.

Выделение в сложном процессе простых этапов, различающихся масштабом протекания, позволяет построить *иерархическую систему моделей*, каждая из которых имеет свой масштаб и, главное, свойства такой системы не зависят от масштаба всего процесса (*инвариантны к масштабу*).

В общем виде модель реакционного процесса, построенную по иерархическому принципу можно представить схемой (рис. 4.6).

Химическая реакция, состоящая из элементарных стадий, протекает в молекулярном масштабе. Ее свойства (например, скорость) не зависят от масштаба реактора, т.е. скорость реакции зависит только от условий ее протекания независимо от того, как или где они созданы. Результатом исследования на этом уровне является кинетическая модель химической реакции — зависимость скорости реакции от условий. Следующий масштабный уровень — *химический процесс* — совокупность химической реакции и явлений переноса, таких как: диффузия и теплопроводность. На этой стадии кинетическая модель реакции является одной из составляющих процесса, причем объем, в котором рассматривается химический процесс, выбирается с такими условиями, чтобы закономерности его протекания не зависели от размера реактора. Например, это может быть рассмотренное выше зерно катализатора. Далее полученная модель химического процесса как одна из составляющих элементов, в свою очередь, входит в следующий масштабный уровень — *реакционную зону*, в которую также входят и структурные закономерности потока, и явления переноса в ее масштабе. И,



Рис. 4.6. Иерархическая структура математической модели процесса в химическом реакторе

наконец, в масштабе *реактора* в составляющие процесса входят реакционная зона, узлы смешения, теплообмена и др. Таким образом, математическая модель процесса в реакторе представлена системой математических моделей разного масштаба.

Иерархическая структура математической модели процесса в реакторе позволяет:

- полностью описывать свойства процесса путем детального исследования его основных этапов разного масштаба;
- проводить изучение сложного процесса по частям, применяя к каждой из них специфические, прецизионные методы исследования, что повышает точность и надежность результатов;
- устанавливать связи между отдельными частями и выяснять их роль в работе реактора в целом;
- облегчить изучение процесса на более высоких уровнях;
- решать задачи масштабного перехода.

При дальнейшем изложении материала, изучение процесса в химическом реакторе будет проводиться с помощью математического моделирования.

4.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Классификация химических процессов помогает выделить такие характеристики составляющих процесса, комбинация которых определяет те или иные свойства химического процесса в целом, его закономерности и особенности. Поскольку химический процесс – это система взаимосвязанных явлений, то классификацию проводят по различным признакам.

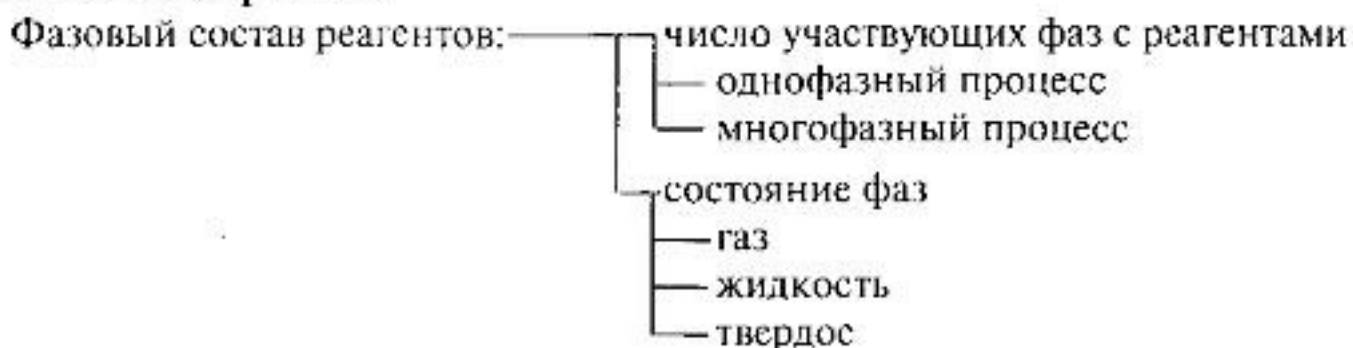
В химическом процессе происходят химическая реакция и явления переноса между фазами, обеспечивающие перемещение реагентов к месту их взаимодействия и поэтому классификацию проводят по природе протекающих явлений: физико-химических, характеризующих протекающую реакцию, и физических, характеризующих фазовый состав среды с реагентами.

Классификация химических процессов

А. Физико-химические признаки



Б. Физические признаки



Физико-химические признаки классификации. По типу воздействия на компонент химические реакции делятся на три основные группы: «прямое химическое взаимодействие», когда собственной энергии молекул — участников реакции достаточно для их взаимодействия, «с химическим воздействием», протекающие с участием катализаторов как активных участников реакции и «с физическим воздействием» при инициировании участников реакции электрическим током, излучением разной природы, механическим воздействием (электро-, фото-, радиационно-, механохимические реакции).

По термодинамическим признакам реакции подразделяются по энергетике процесса (тепловому эффекту) и обратимости реакции. Энергетика реакций определяет характер не только тепловых явлений в процессе, но и равновесных состояний. Обратимость реакции определяет принципиально возможную глубину превращения реагентов.

Кинетические признаки характеризуют динамику развития реакции, определяют направленность превращения и характер влияния условий (концентрации, температуры) на скорость протекания реакции.

Физические признаки классификации включают фазовый состав химического процесса. По числу фаз различают гомогенные (однофазные) и гетерогенные (многофазные) процессы. В гетерогенном процессе реагенты находятся в разных фазах, хотя реакция может протекать в одной из них. Необходимость перемещения реагентов к месту реакции, от агрегатного состояния взаимодействующих фаз которых зависит характер переноса веществ, вносит особенности в процесс в целом.

Сочетание разных признаков проявляется в особенностях, свойствах химического процесса. *Основной целью исследования химического процесса является определение скорости превращения реагентов в нем и изучение влияния условий протекания на кинетику и тип процесса, определяемого комбинацией вышеперечисленных характеристик.*

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что такое химический реактор и для чего он предназначен?
2. Нарисуйте схемы нескольких реакторов. Покажите на одном из них структурные элементы реактора и перечислите частные процессы, имеющие место в его реакционной зоне.
3. Что такое моделирование и модель процесса? Их назначение.
4. Чем различаются физическое и математическое моделирование? Почему для исследования химических процессов и реакторов надо использовать математическое моделирование?
5. Представьте последовательность исследования методом математического моделирования.

4.4. ГОМОГЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Гомогенный химический процесс протекает в одной фазе, чаще газообразной или жидкой, в которой условия протекания реакции во всем выбранном объеме выровнены. Поскольку явления переноса здесь не существенны, то закономерности гомогенного химического процесса совпадают с закономерностями химической реакции.

4.4.1. Простая реакция

Необратимая реакция $A \rightarrow R$ представлена кинетическим уравнением

$$r = kC^n, \quad (4.1)$$

где n — порядок реакции; C — концентрация исходного вещества.

Зависимость скорости реакции от концентрации представлена на рис. 4.7, а. От порядка реакции зависит темп возрастания скорости с концентрацией (выше для реакции более высокого порядка).

Если концентрацию компонента A выразить через степень его превращения $x = (C_0 - C)/C_0$, получим другую зависимость

$$r = kC_0^n(1 - x)^n, \quad (4.2)$$

графическое изображение которой показано на рис. 4.7, б.

Константа скорости реакции k зависит от температуры по уравнению Аррениуса (3.59), поэтому характер изменения $r(T)$, показанный на рис. 4.8, а, будет таким же. Для двух реакций, обладающих различными значениями энергий активации E_1 и E_2 , интенсивность увеличения скорости с ростом температуры больше у той, у которой энергия активации выше (на рис. 4.8, а $E_1 > E_2$ — см. также рис. 3.7). Соответственно, температура будет влиять на наклон зависимостей $r(C)$ и $r(x)$.

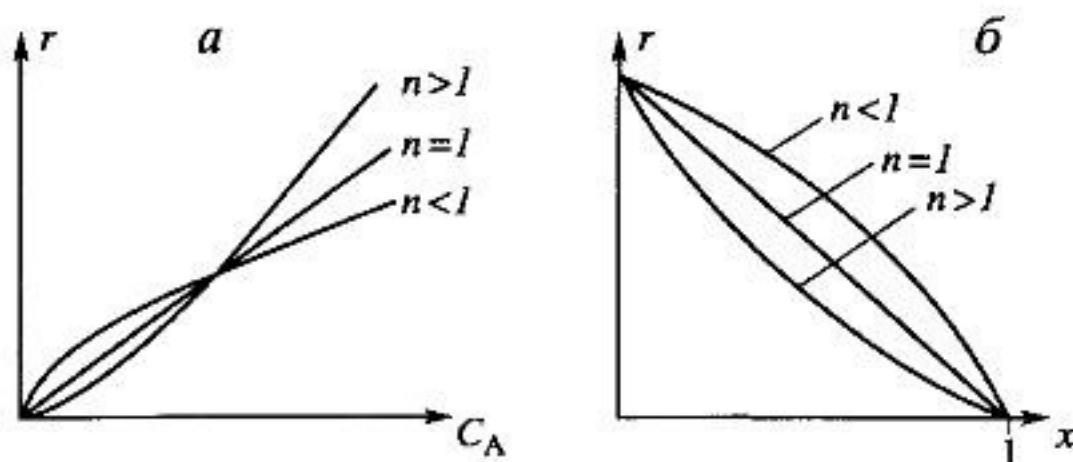


Рис. 4.7. Зависимости скорости простой необратимой реакции r от концентрации C_A (а) и степени превращения x (б) исходного компонента; n — порядок реакции

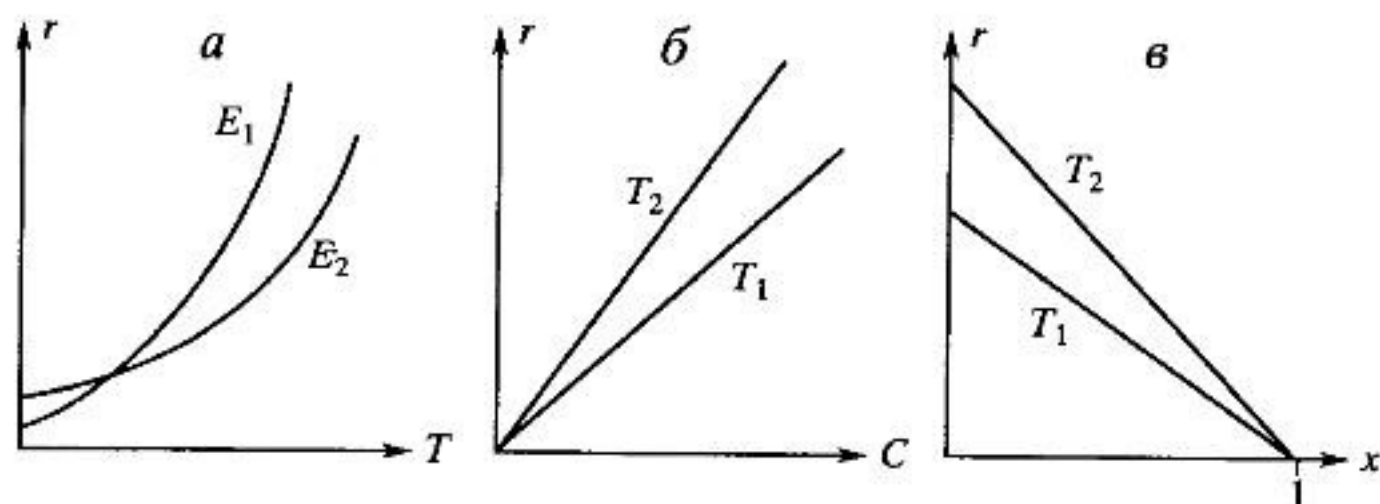


Рис. 4.8. Влияние температуры T на скорость простой необратимой реакции r : а — зависимость $r(T)$ для реакций с энергиями активации E_1 и E_2 ($E_1 > E_2$); б и в — зависимости $r(C)$ и $r(x)$ при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$)

Концентрационная (рис. 4.8, б) и конверсионная (рис. 4.8, в) кривые скорости реакции приведены при температурах T_1 и T_2 , причем $T_2 > T_1$; при более высокой температуре превращение происходит быстрее, т.к. с увеличением T константа скорости реакции k , прямо пропорциональная скорости реакции, возрастает [уравнения (4.1) и (4.2)].

Повышение температуры обуславливает *интенсификацию процесса* (увеличение скорости) для необратимой реакции. При необходимости достижения максимальной интенсивности температуру следует увеличить до максимума, допустимого для данной реакционной системы (при любых концентрациях и, соответственно, степенях превращения). Ограничение температуры вызвано термостойкостью компонентов, появлением нежелательных реакций, возможностью самовоспламенения, устойчивостью материала аппаратуры и т.д.

Обратимая реакция $A = R$ представлена кинетическим уравнением первого порядка в обоих направлениях

$$r = k_1 C_A - k_2 C_R.$$

Поскольку скорость реакции в данном случае зависит от концентраций двух компонентов, зависимость $r(C_A)$ будет представлена рядом кривых, полученных при различных значениях C_R (рис. 4.9, а). Точки C_{Ar} , расположенные на пересечении кривых $r(C_A)$ с осью абсцисс, при каждом значении C_R на рис. 4.9, а отвечают состоянию равновесия в реакционной системе, при этом концентрации компонентов равны C_{Ar} и C_R соответственно. Если $C_A < C_{Ar}$, скорость реакции — отрицательная (штриховая линия на рис. 4.9, а), т.е. реакция протекает в обратном направлении.

Чтобы получить однофункциональную зависимость для скорости реакции, концентрацию продукта реакции выразим через степень пре-

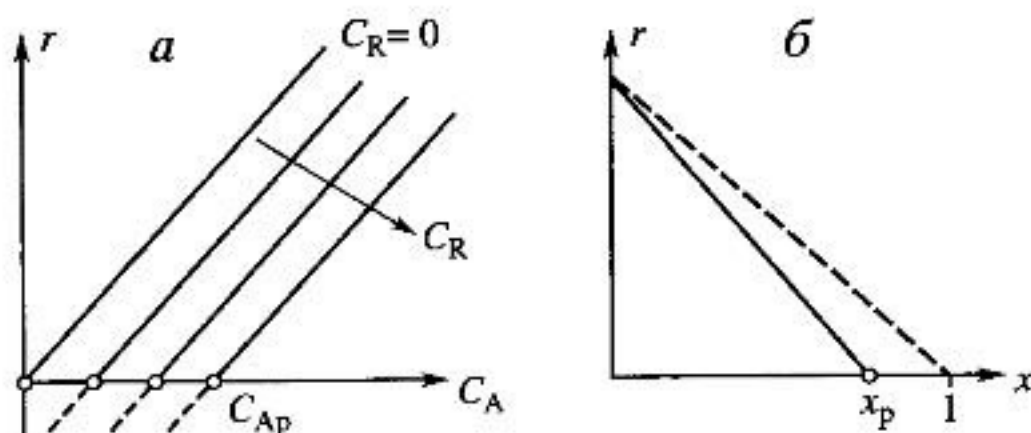


Рис. 4.9. Зависимость скорости обратимой реакции r от концентрации исходного компонента C_A при различных значениях концентрации продукта C_R (а) и от его степени превращения x (б). Пояснение см. в тексте

вращения x компонента А:

$$C_A = C_{A0}(1 - x), \quad C_R = C_{A0}x$$

и

$$r = k_1 C_{A0}(1 - x) - k_2 C_{A0}x = k_1 C_{A0} - (k_1 + k_2)C_{A0}x. \quad (4.3)$$

Полученная зависимость $r(x)$ имеет линейно убывающий вид (рис. 4.9, б). Если для необратимой реакции скорость становится равной нулю при $x = 1$ (штриховая линия), то для обратимой — при $x < 1$. Из выражения (4.3) следует, что $r = 0$ достигается при некотором значении $x = k_1/(k_1 + k_2)$. Сопоставляя это с ранее полученными уравнениями $k_1/k_2 = K_p$, $x_p = K_p/(1 + K_p)$ [см. уравнения (3.60), (3.41)], получаем, что $r = 0$ достигается именно при равновесной степени превращения, что естественно.

Константы скорости реакции в кинетическом уравнении (4.3) зависят от температуры. Они увеличиваются с ростом температуры, но их влияние на скорость реакции противоположно: увеличение k_1 ускоряет реакцию, тогда как k_2 ее замедляет, при этом их совместное влияние зависит от того, какая из констант быстрее увеличивается с температурой, т.е. от соотношения энергий активации прямой и обратной реакций. Последнее различно для экзо- и эндотермической реакций.

Влияние температуры на скорость экзо- и эндотермической реакций демонстрирует рис. 4.10. Функция зависимости $r(x)$ для определенной реакции и температуры может принимать значения от нуля при равновесной степени превращения x_p до значения $r = k_1 C_{A0}$ при степени превращения исходного компонента $x = 0$ (штриховая линия между точками r_{O1} и x_p). Если данную реакцию проводить при более высокой температуре, то начальная (при $x = 0$) скорость увеличивается (точка r_{O2} на рис. 4.10). Далее равновесие изменится в зависимости

от типа протекаемой реакции. В соответствии с правилом Ле-Шателье (см. разд. 3.2.7) повышение температуры вызывает увеличение x_p для эндотермической реакции, скорость которой увеличится во всем интервале изменения x : от $x = 0$ (точка r_{O2}) до установления в системе равновесия x_{p1} (прямая 1 на рис. 4.10).

В экзотермической реакции повышение температуры сдвигает равновесие влево. Скорость такой реакции будет превышать значения скорости реакции, проводимой при T_1 лишь до некоторого момента и равновесие ($r = 0$) будет достигнуто при меньшей степени превращения x_{p2} (прямая 2 на рис. 4.10).

Влияние температуры на скорость реакции при определенном составе реакционной смеси (степени превращения) можно проанализировать, сопоставляя графики, построенные в координатах « $T-r$ » и « $T-x$ ». Рассмотрим обратимую экзотермическую реакцию (рис. 4.11). Проследим изменение скорости с температурой при заданной степени превращения, например, x_1 , двигаясь по пунктирной линии от x_1 на нижнем графике « $T-x$ » (рис. 4.11, б), на котором также отображено изменение равновесной степени превращения x_p в результате повышения температуры (см. также на рис. 3.3). При низких температурах, когда система далека от равновесия, влияние обратной реакции незначительно, и общая скорость реакции, почти равная скорости прямой, возрастает с температурой. По мере увеличения T интенсивность роста скорости обратной реакции становится заметнее, чем прямой (для экзотермической реакции $E_2 > E_1$), вклад обратной реакции в общую скорость превращения становится все больше и больше и при некоторой температуре она начинает превалировать, что обуславливает резкое падение r , отображенное на рис. 4.11, а. Можно образно сказать, что с увеличением температуры реакция «упирается» в равновесие, после чего ее скорость уменьшается. При достижении температуры, при которой заданное значение x_1 становится равновесным (равновесная температура — T_p), скорость реакции будет равна нулю. Таким образом, зависимость $r(T)$ имеет вид колоколообразной кривой с макси-

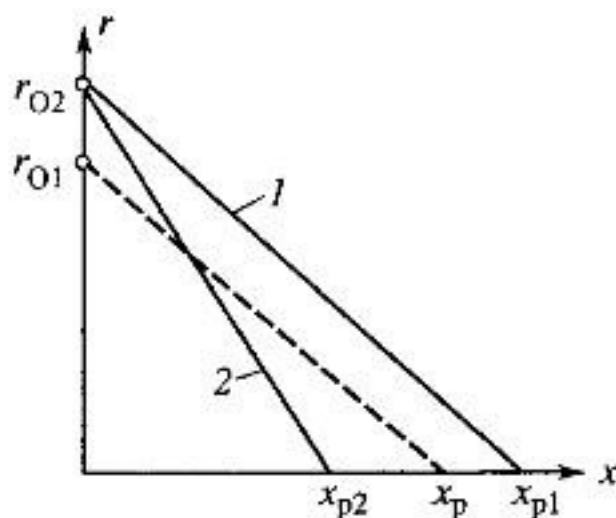


Рис. 4.10. Зависимость скорости обратимой реакции r от степени превращения исходного компонента x при температурах T_1 (пунктирная линия) и T_2 (сплошные линии), $T_2 > T_1$: 1 — эндотермическая реакция; 2 — экзотермическая реакция

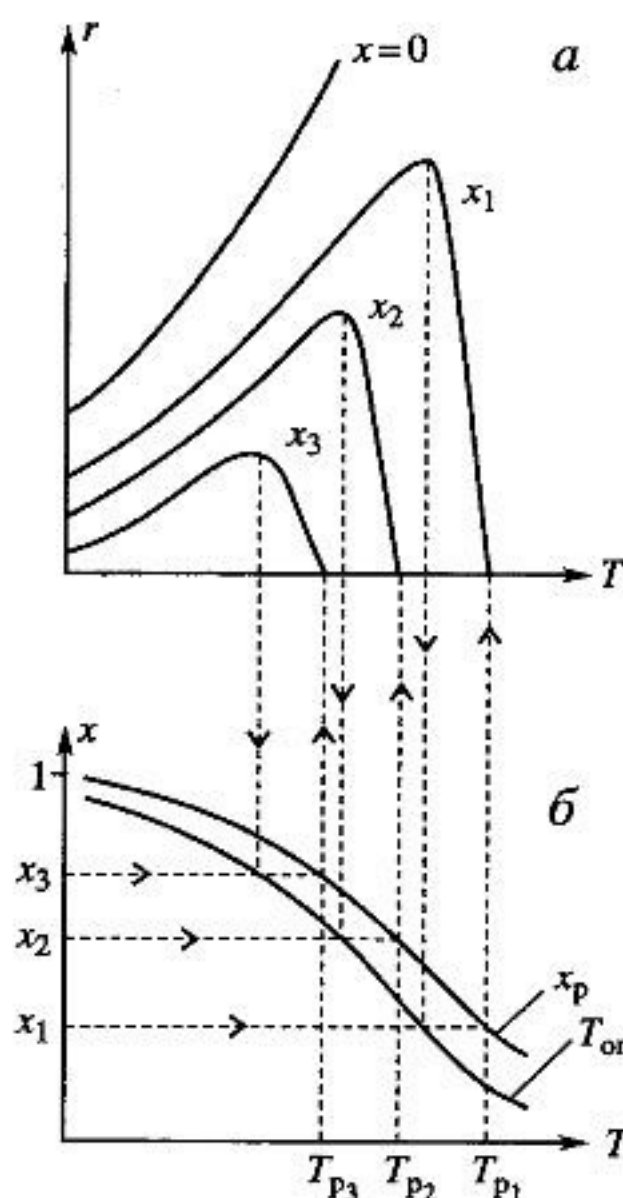


Рис. 4.11. Зависимость скорости обратимой экзотермической реакции r (а) и степени превращения исходного компонента x (б) от температуры T : x_p — равновесные степени превращения; $T_{\text{опт}}$ — оптимальные температуры; T_p — равновесная температура

мальным значением при температуре, которую назовем оптимальной ($T_{\text{опт}}$). Функция $r(T)$ при других степенях превращения (x_2, x_3) имеет аналогичный вид, причем, чем больше x , тем при более низких температурах будут достигаться максимальная скорость реакции и равновесие системы (на рис. 4.11 $x_3 > x_2 > x_1$). Объединив одной кривой все значения температур, соответствующих максимальным скоростям реакции, при заданных степенях превращения, можно получить линию оптимальных температур ($T_{\text{опт}}$ на рис. 4.11, б), т.е. температуры для каждой степени превращения, при которой скорость реакции максимальна. Уменьшение температуры по мере протекания реакции (увеличения x), приводящее к максимальной интенсивности данного процесса, обуславливает способ интенсификации процесса (увеличения скорости) для обратимой экзотермической реакции.

Рис. 4.12 демонстрирует графики, построенные в тех же координатах « $T-r$ » и « $T-x$ », соответствующие эндотермической реакции, которая будет протекать в прямом направлении при соблюдении условия $x < x_p$, что соответствует области значений x ниже и справа от кривой $x_p(T)$. Начиная от соответствующей любому значению x температуры, при которой реакция равновесна и $r = 0$ (например, по гори-

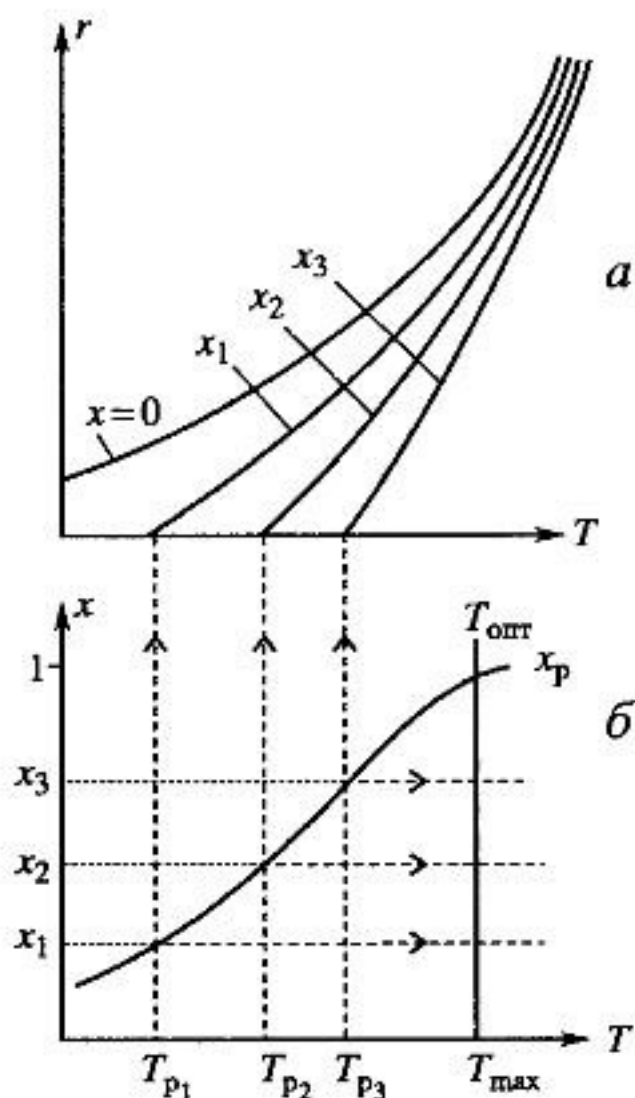


Рис. 4.12. Зависимость скорости обратимой эндотермической реакции r (а) и степени превращения исходного компонента x (б) от температуры T (обозначения те же, что и на рис. 4.11)

горизонтальной пунктирной линии от точки пересечения x_1 с T_{p1} или T_{p2}), реакция «отходит» от равновесия, влияние обратной реакции уменьшается, и скорость реакции увеличивается с температурой. Проведение процесса при максимально допустимой T_{\max} определяет способ интенсификации процесса для обратимой эндотермической реакции (рис. 4.12, б).

4.4.2. Сложная реакция

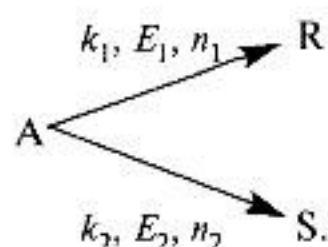
Сложная реакция состоит из этапов, или частных реакций, характер кинетических уравнений которых такой же, как и для простой реакции. Соответственно зависимости скорости частной реакции от концентрации участвующих в ней веществ и температуры, будут аналогичны. В сложной реакции продукты образуются в результате протекания разных частных реакций, и для определения кинетики процесса необходима характеристика процесса, связывающая скорости образования этих продуктов.

Дифференциальная селективность — отношение скорости превращения исходного вещества в определенный продукт к общей скорости его превращения.

Селективность, определенная ранее как доля исходного вещества, превратившегося в нужный продукт (разд. 3.1.3), характеризует конеч-

ный результат процесса и называется *интегральной селективностью* (S_R).

Параллельная схема превращения представлена схемой:



Здесь обозначены константы скорости (k_1, k_2), энергии активации (E_1, E_2) и порядки (n_1, n_2) частных реакций. Дифференциальная селективность по R определяется по уравнению

$$S'_R = \frac{w_R}{w_R + w_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}},$$

где w_R и w_S — скорости образования продуктов R и S соответственно.

Если порядок частных реакций одинаков ($n_1 = n_2$), то $S'_R = k_1/(k_1 + k_2)$ и S'_R не зависит от концентрации A (прямая $n_1 = n_2$ на рис. 4.13).

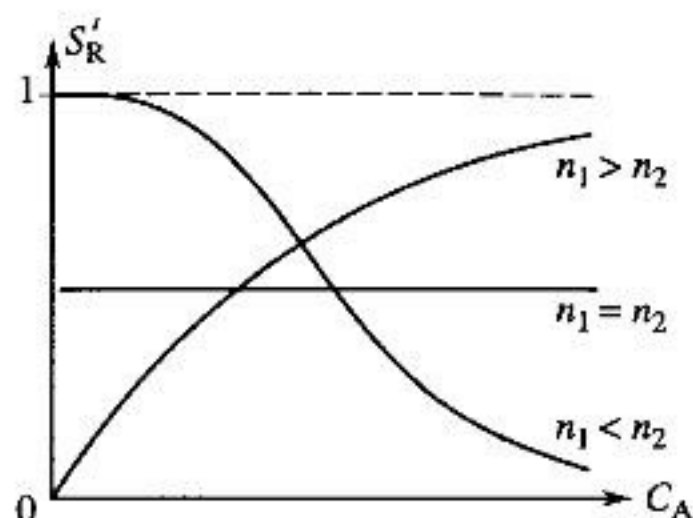
Если $n_1 > n_2$, то $S'_R = k_1 C_A^{n_1 - n_2} / (k_1 C_A^{n_1 - n_2} + k_2)$. Поскольку $n_1 - n_2 > 0$, то с ростом концентрации C_A увеличивается и $C_A^{n_1 - n_2}$ и, соответственно, дифференциальная селективность по R, асимптотически приближаясь к единице (кривая $n_1 > n_2$ на рис. 4.13). Действительно, с увеличением C_A скорость реакции $A \rightarrow R$ увеличивается заметнее, чем скорость параллельного превращения $A \rightarrow S$, т.е. другими словами, растет доля первого превращения в общем превращении исходного вещества.

Если $n_1 < n_2$, то $S'_R = k_1 / (k_1 + k_2 C_A^{n_2 - n_1})$. Здесь $n_2 - n_1 > 0$, и с ростом концентрации C_A увеличивается $C_A^{n_2 - n_1}$, а, следовательно, будет уменьшаться и $S'_R(C_A)$, асимптотически приближаясь к нулю (кривая $n_1 < n_2$ на рис. 4.13). В этом случае с увеличением C_A доля образования R в общем превращении исходного вещества уменьшается.

Влияние температуры на дифференциальную селективность зависит от соотношения энергий активации частных реакций E_1 и E_2 . Если $E_1 > E_2$, то с увеличением температуры скорость образования продукта R будет возрастать больше, чем скорость образования S, что приведет к увеличению дифференциальной селективности по продукту R. При обратном соотношении энергий активации ($E_1 < E_2$) увеличению этой же селективности будет способствовать снижение температуры в ущерб интенсивности.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы о целесообразном режиме проведения процесса с параллельной схемой превращения.

Рис. 4.13. Зависимость дифференциальной селективности S'_R от концентрации исходного компонента C_A для параллельной схемы превращения (n_1, n_2 — порядок реакции)



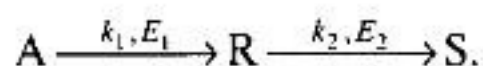
Если порядок реакции образования целевого продукта больше, чем других продуктов, процесс выгоднее проводить при высоких концентрациях исходных веществ, тогда и селективность по продукту R, и интенсивность процесса будут наибольшими.

При равных порядках частных реакций концентрация не влияет на селективность, и повышение концентрации целесообразно для увеличения скорости реакции.

Если порядок реакции образования побочного продукта больше, то селективность будет увеличиваться при снижении концентрации исходного вещества, однако скорость превращения будет уменьшаться.

Температура будет благоприятно сказываться на селективности, если энергия активации образования нужного продукта больше, чем побочного.

Последовательная схема превращения представлена двумя частными этапами



Скорости первой и второй стадий: $r_1 = k_1 C_A$ и $r_2 = k_2 C_R$. Скорость образования целевого продукта R: $w_R = k_1 C_A - k_2 C_R$. Скорость общего превращения исходного вещества $w_A = k_1 C_A$. Дифференциальная селективность

$$S'_R = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \quad (4.4)$$

зависит от концентрации двух реагентов. Влияние изменения их концентрации на селективность представим рядом кривых $S'_R(C_A)$ при разных значениях C_R (рис. 4.14).

Увеличение C_R при неизменном значении C_A приводит к уменьшению S'_R — скорость расходования R возрастает, а скорость его образо-

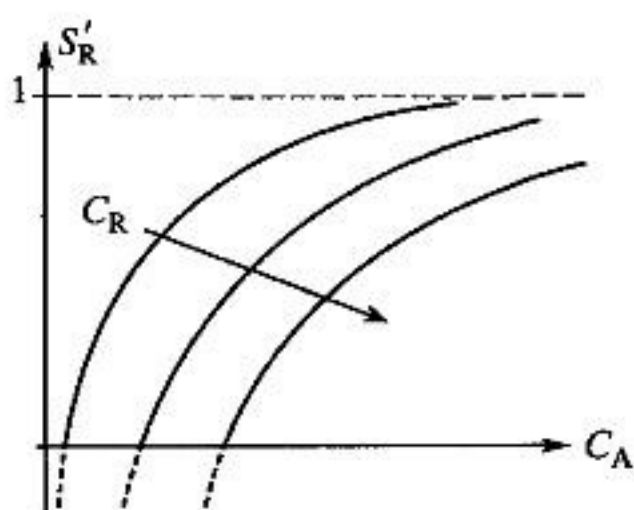


Рис. 4.14. Зависимость дифференциальной селективности S'_R от концентрации исходного и промежуточного веществ C_A и C_R соответственно для последовательной схемы превращения; стрелкой показано увеличение C_R

вания не меняется. При некотором соотношении C_R и C_A , а именно $C_R/C_A = k_1/k_2$, скорость образования R из A и дальнейшего превращения R в S будут равны, и $S'_R = 0$. Если отношение C_R/C_A превысит это значение, дифференциальная селективность станет отрицательной. Отметим, что интегральная селективность — всегда положительная величина.

Влияние температуры легко проследить при заданных концентрациях C_A и C_R . Если $E_1 > E_2$, то с увеличением температуры k_1 увеличивается сильнее, чем k_2 , и, как следует из уравнения (4.4), дифференциальная селективность S'_R будет возрастать. При обратном соотношении энергий активации частных реакций ($E_1 < E_2$) температура будет отрицательно сказываться на селективности.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы о целесообразном режиме проведения процесса с последовательной схемой превращения. Высокую селективность процесса по промежуточному веществу R можно получить при больших концентрациях исходного вещества A и малом содержании промежуточного, т.е. другими словами, при небольшом превращении A , когда R не накапливается и не претерпевает значительного дальнейшего превращения. Температура будет благоприятно сказываться на селективности, если энергия активации образования нужного продукта будет больше, чем побочного.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что такое гомогенный и гетерогенный химические процессы?
2. Как зависит скорость необратимой реакции от концентрации и степени превращения (уравнение, график)?
3. Как зависит скорость необратимой реакции от температуры (уравнение, график)?
4. Как зависит скорость обратимой реакции от степени превращения (уравнение, график)?

5. Как зависит скорость обратимой реакции (экзо- и эндотермической) от температуры (график)?
6. Опишите оптимальный температурный режим для протекания необратимой реакции.
7. Опишите оптимальный температурный режим для обратимых (экзо- и эндотермической) реакций.
8. Дайте определение интегральной и дифференциальной селективности.
9. Как меняется с концентрацией дифференциальная селективность процесса при протекании параллельных реакций?
10. Как меняется интегральная селективность в ходе процесса (с увеличением степени превращения) при протекании: а) параллельных реакций; б) последовательных реакций? Обоснуйте свой ответ с помощью графиков.
11. Протекает параллельная реакция с образованием целевого промежуточного продукта R и побочного S. Как целесообразно проводить процесс, если 1) $n_R = n_S$, $E_R > E_S$; 2) $n_R > n_S$, $E_R > E_S$; 3) $n_R < n_S$, $E_R > E_S$; 4) $n_S > n_R$, $E_R < E_S$? Сопоставьте интенсивность и селективность таких процессов.
12. Протекает последовательная реакция с образованием целевого промежуточного продукта. Как нужно проводить процесс, чтобы получить: а) максимальный выход продукта; б) максимальную селективность по продукту?

■ 4.5. ГЕТЕРОГЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

4.5.1. Основные определения

В гетерогенном химическом процессе исходные вещества и (в общем случае) продукты находятся в разных фазах. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные системы:

а) «газ—твердое» (к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив);

б) «жидкость—твердое» (адсорбция, растворение, выщелачивание, экстракция, кристаллизация);

в) «газ—жидкость» (абсорбция, конденсация, перегонка жидких смесей, дистилляция и ректификация);

г) несмешивающаяся система «жидкость—жидкость» (жидкостная экстракция);

д) система «твердое—твердое» (спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов);

е) многофазные системы — «газ—жидкость—твердое», «жидкость—жидкость (несмешивающиеся) газ».

Предметом дальнейшего рассмотрения будут происходящие в этих системах химические превращения, участники которых находятся в разных фазах, а реакция протекает, по крайней мере, в одной из них или на границе раздела фаз. Для осуществления реакции необходим перенос компонентов из объема фазы к месту их реагирования.

К условиям гетерогенного процесса относятся измеряемые, или наблюдаемые, состояния каждой из фаз и параметры их взаимодействия, которые могут быть заданы или известны. Реагенты переносятся к месту протекания реакции, где условия (*условия реакции*) будут отличаться от созданных извне.

Скорость превращения вещества будет определяться, естественно, условиями реакции, которые нельзя задать, а можно только определить в результате перераспределения концентраций и температур из-за одновременного протекания химической реакции и явлений переноса. Найденные из условий процесса условия реакции позволяют получить *наблюдаемую скорость превращения W_n — зависимость скорости превращения от условий процесса*. И если скорость реакции зависит от концентрации и температуры, то наблюдаемая скорость превращения будет также зависеть от условий взаимодействия фаз (скорости и направления потоков, конфигурации поверхности) и их транспортных свойств (диффузия, теплопроводность, вязкость). Установление этих зависимостей является задачей исследования гетерогенного химического процесса.

В многостадийном процессе интенсивность его составляющих (этапов, стадий) может быть различна. Вводятся понятия *лимитирующая стадия*, ограничивающая скорость процесса, и *режим процесса*, определяемый этой стадией, которые будут определены и охарактеризованы далее при рассмотрении конкретных систем.

Механизмы переноса в твердом теле существенно отличаются от таковых в жидкости и газе. Газ и жидкость — фазы текучие, с подвижной поверхностью. Вклад конвективной составляющей переноса в них весьма велик, чего нет в твердом теле с жесткой и неподвижной внутренней структурой и внешней конфигурацией. Это позволяет указанное выше многообразие гетерогенных систем для построения моделей химического процесса свести к двум видам:

- «газ (жидкость) — твердое», т.е. взаимодействие текучей и «жесткой» фаз;
- «газ (жидкость) — жидкость», т.е. взаимодействие текучих фаз.

4.5.2. Система «газ (жидкость) — твердое (полностью реагирующее)»

В данной системе твердый реагент омывается потоком (текучей фазы) с другим газообразным или жидким реагентом (при построе-

нии модели не принципиально, поэтому далее будем рассматривать систему «газ—жидкость»). Продукты реакции переходят в газообразную фазу, твердая частица уменьшается. Процесс можно представить уравнением:

$$A_r + B_r = R_r \quad (4.5)$$

Индексы «г» и «т» указывают, в какой фазе находится компонент.

Для исследования основных свойств процесса представим твердый реагент в виде частицы шарообразной формы. Предположим, что температура частицы и потока равны, а перенос компонентов между потоком и частицей одинаков по всей поверхности частицы.

Примеры таких процессов: горение угля $C + O_2 = CO_2$, газификация угля $C + H_2O = CO + H_2$, растворение твердого вещества. В них происходит уменьшение размеров твердого материала по мере протекания процесса вплоть до его исчерпания.

Схема процесса представлена на рис. 4.15.

Обтекающий твердую частицу B_r поток хорошо перемешан в объеме, так что концентрация газообразного компонента A_r в нем (говорят «в ядре потока») постоянна и равна C_0 . У поверхности частицы образуется пограничный слой Пс (на рисунке обозначен штриховой линией). Через него компонент A_r проникает к поверхности частицы, где и происходит реакция, газообразные продукты которой удаляются в поток обратным путем.

Массообмен между фазами осуществляется с помощью диффузии и характеризуется коэффициентом массообмена $\beta = D/\delta$, где D — коэффициент диффузии, δ — толщина пограничного слоя. Для расчета β , который служит описательной характеристикой и для более сложных механизмов переноса, используют критериальные уравнения (см.

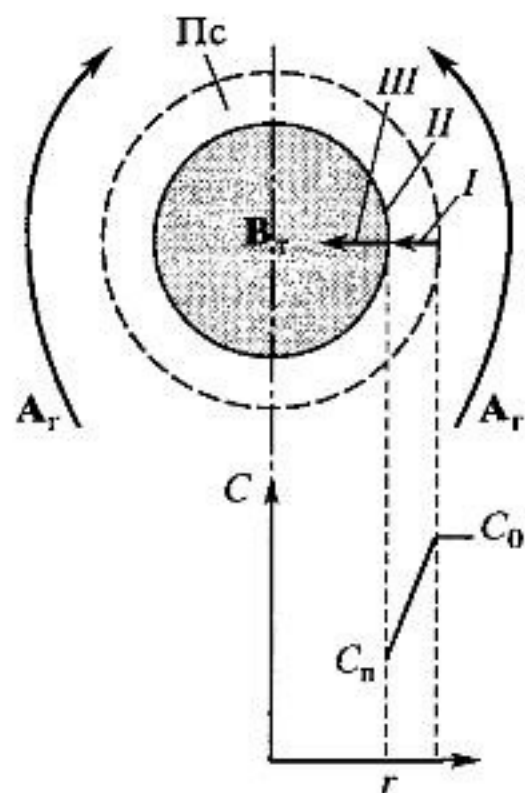


Рис. 4.15. Схема гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера». Пояснение см. в тексте

разд. 4.2). Например, при обтекании одиночной частицы диаметром d :

$$Nu = 2 + 0,93Re^{0,5}Sc^{1/3}, \quad (4.6)$$

где $Nu = \beta_3/D$ – критерий Нуссельта; $Re = ud/v$ – критерий Рейнольдса; $Sc = \nu/D$ – критерий Шмидта; u – скорость потока; ν – вязкость газа.

Обтекание частицы в неподвижном зернистом слое

$$Nu_3 = 0,395Re_3^{0,64}Sc^{1/3}, \quad Re_3 > 30, \quad (4.7)$$

здесь $Nu_3 = \beta_3 d_3/D$; $Re_3 = ud_3/\epsilon\nu$; $d_3 = 4\epsilon/a$ – эквивалентный диаметр частиц; ϵ – порозность слоя; a – удельная поверхность частиц в слое; β_3 – коэффициент массообмена на поверхности зерна.

Структура процесса представлена следующими стадиями (этапами). В газовой фазе:

1. Перенос реагента А из потока к поверхности частицы (этап I на рис. 4.15). Для этого концентрация А у поверхности C_n должна быть меньше, чем в потоке. Распределение концентрации показано в нижней части рисунка.

2. Реакция А с твердым В на наружной поверхности частицы (этап II).

Газообразные продукты реакции R отводятся от поверхности обратно в поток. Полагаем, что скорость реакции не зависит от концентрации R и их отвод от поверхности не влияет на процесс.

В твердой фазе:

1. Реакция В с газообразным компонентом А на поверхности (этап II).

2. Изменение (уменьшение) размера частицы r (этап III). Первоначально частица имеет радиус R_0 .

Такой гетерогенный процесс, где частица твердого реагента уменьшается в размере, называют «сжимающаяся сфера».

Математическая модель описывает поведение взаимодействующих газообразного А и твердого В реагентов. Объемное содержание вещества в конденсированной фазе (в твердой частице) в сотни раз больше, чем в газе, и уменьшение размера частицы происходит намного медленнее установления распределения концентраций в пограничном слое, поэтому процессы, протекающие в газовой фазе, можно считать стационарными относительно процесса в твердой фазе.

Газообразный реагент. В стационарном режиме поток вещества А к поверхности W_I (этап I) и скорость реагирования А на ней W_{II} (этап II) равны

$$W_I = W_{II}. \quad (4.8)$$

Поток компонента А зависит от поверхности частицы S_r радиусом r и разности концентрации А в потоке C_0 и у поверхности C_n :

$$W_I = -\beta S_r(C_0 - C_n). \quad (4.9)$$

Скорость реагирования А определяется скоростью его превращения на поверхности твердой частицы $W(C_n)$ и поверхности частицы S_r

$$W_{II} = W(C_n)S_r \quad (4.10)$$

Подставляем уравнения (4.9) и (4.10) в равенство (4.8):

$$-\beta_3(C_0 - C_n) = W(C_n), \quad (4.11)$$

и получаем уравнение, которое представляет собой математическую модель реакционного взаимодействия газа с поверхностью твердой частицы.

Пусть протекает реакция первого порядка по А, т.е. $W(C_A) = -kC_A$. Уравнение (4.11) принимает вид:

$$\beta_3(C_0 - C_n) = kC_n.$$

Далее определим концентрацию А у поверхности

$$C_n = C_0/(1 + k/\beta_3) \quad (4.12)$$

и наблюдаемую скорость превращения

$$W_n = -kC_n = -\frac{k}{1 + k/\beta_3} C_0.$$

Обозначим комбинацию параметров k и β как K_n — *наблюдаемую константу скорости*:

$$K_n = k/(1 + k/\beta_3) \quad (4.13)$$

и далее

$$W_n = -K_n C_0. \quad (4.14)$$

Полученная кинетическая зависимость, характерная для реакции первого порядка, как и выражение для скорости превращения $W(C_A)$, включает параметр K_n , который не имеет физического смысла, а только зависит от условий проводимого процесса. Однако если протекающая реакция будет иметь другой порядок, выражения для W_n и $W(C_A)$ будут сильно отличаться. Например, для реакции второго порядка $W_A = -kC_A^2$, выражение для $W_n(C_0)$ примет следующий вид:

$$W_n = -(\beta_3^2/4k) \cdot [\sqrt{1 + 4kC_0/\beta_3} - 1]^2.$$

Твердый реагент. Изменение количества твердого компонента N_B в единицу времени равно скорости его превращения, протекающего на наружной поверхности:

$$dN_B/dt = W_B S_r \quad (4.15)$$

Скорости превращения веществ связаны стехиометрическим соотношением $W_B/v_B = W_A/v_A$. В рассматриваемой реакции (4.5) $v_B = v_A$ и $W_B = W_A = -kC_n = -K_n C_0$.

Количество твердого компонента в единице объема — n_0 (для вещества с молярной массой M и плотностью γ : $n_0 = \gamma/M$). За время dt прореагирует тонкий поверхностный слой толщиной dr , содержащий реагент В: $dN_B = n_0 S_r dr$. Преобразуем уравнение (4.15):

$$n_0 S_r dr/dt = -K_n C_0 S_r$$

и далее выразим изменение размера частицы во времени

$$dr/dt = -K_n C_0 / n_0 \quad (4.16)$$

Интегрируем уравнение (4.16) в пределах от начального момента $t = 0$ (первоначальный размер частицы R_0) до момента t (когда размер частицы уменьшается до r) и получаем

$$R_0 - r = K_n (C_0 / n_0) t \quad (4.17)$$

Через какое-то время t_k твердая частица прореагирует полностью, т.е. в этот момент $r = 0$, т.е. $R_0 = K_n (C_0 / n_0) t_k$. Время полного превращения:

$$t_k = R_0 n_0 / (K_n C_0) \quad (4.18)$$

Введя безразмерный радиус $\rho = r/R_0$ и используя выражение (4.18), приведем уравнение (4.17) к безразмерному виду

$$\rho = 1 - t/t_k$$

На практике превращение удобно выразить через степень превращения твердого компонента $x_B = (N_{B0} - N_B)/N_{B0}$, количество которого в первоначальный момент $N_{B0} = (4/3)\pi R_0^3 n_0$, а в текущий момент $N_B = (4/3)\pi r^3 n_0$. Отсюда получаем

$$x_B = 1 - \rho^3 \text{ и } \rho = (1 - x_B)^{1/3} \quad (4.19)$$

Таким образом, изменение степени превращения со временем

$$x_B = 1 - (1 - t/t_k)^3$$

С помощью выведенных выше уравнений можно увидеть, как будет меняться со временем наблюдаемая скорость превращения, отнесенная к одной частице:

$$\begin{aligned}
 W_{\text{част}} &= W_n S_r = W_n 4\pi r^2 = -4\pi R_0^2 K_n C_0 \rho^2 = \\
 &= -4\pi R_0^2 K_n C_0 (1 - t/t_k)^2.
 \end{aligned}
 \quad (4.20)$$

Из уравнения (4.20) следует, что скорость превращения в системе меняется во времени и зависит от размера частицы, т.е. от ее степени превращения, хотя скорость химической реакции от этого не зависит. Это объясняется изменением во времени реакционного пространства — поверхности частицы, хотя условия процесса: концентрация, температура, поток газа — остаются неизменными.

Анализ гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера». Зависимости $\rho(t/t_k)$, $x_B(t/t_k)$, $W_{\text{част}}(t/t_k)$, построенные в предположении, что коэффициент массообмена не меняется в процессе, представлены на рис. 4.16. В этом случае W_n , отнесенная к единице поверхности постоянна, за каждый интервал времени «снимается» слой одной и той же толщины и ρ линейно уменьшается со временем (рис. 4.17, а). Но количество реагирующего твердого вещества пропорционально поверхности частицы, которая в свою очередь пропорциональна r^2 и в результате реакции уменьшается со временем. Этим объясняется снижение темпа роста x_B (рис. 4.17, б). Наблюдаемая скорость реагирования частицы $W_{\text{част}}$ будет уменьшаться во времени вместе с уменьшением частицы, т.е. уменьшением поверхности реагирования (рис. 4.17, в).

Лимитирующие стадии и режимы процесса. Скорость отдельной стадии процесса (реакция, массоперенос) определяется его параметром (константой скорости, коэффициентом массообмена) и движущей силой (концентрацией — для реакции, разностью концентраций — для массопереноса). Параметр процесса является характеристикой интенсивности его стадий.

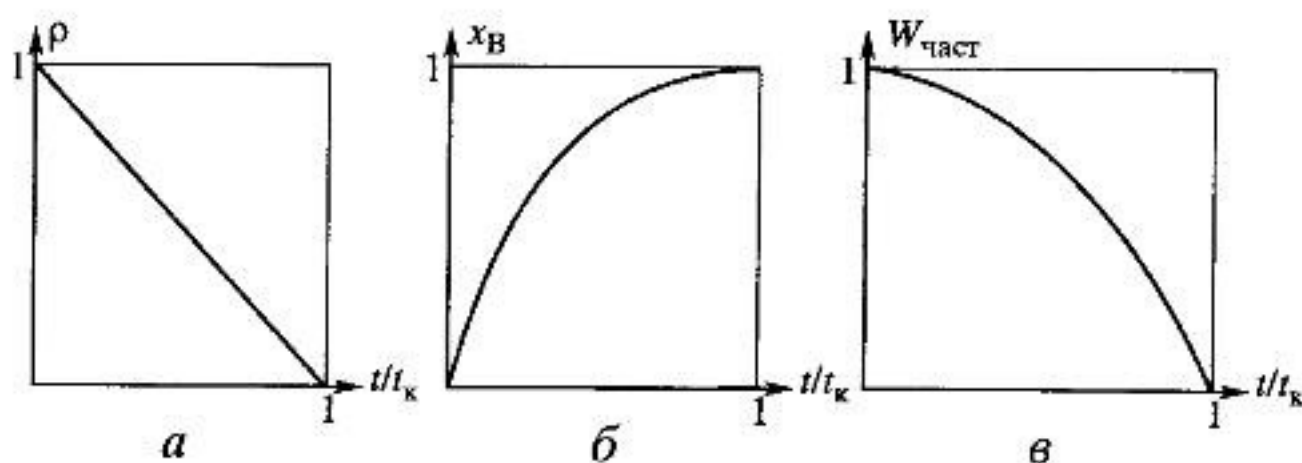


Рис. 4.16. Изменение во времени t безразмерного радиуса частицы ρ (а), степени превращения твердого реагента x_B (б) и скорости превращения частицы $W_{\text{част}}$ (в) для гетерогенного процесса «сжимающаяся сфера»; t_k — время полного превращения

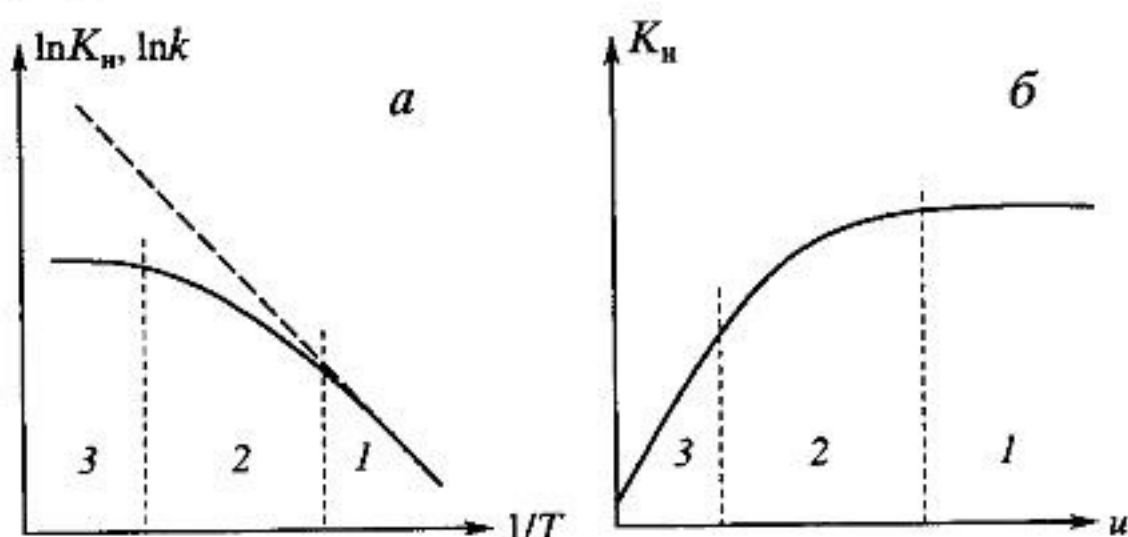


Рис. 4.17. Зависимость константы скорости реакции (штриховая линия) и наблюдаемой константы K_n скорости превращения (сплошная линия) в гетерогенном процессе «сжимающаяся сфера» от температуры T (а) и скорости обтекания частицы u (б); режимы процесса: 1 — кинетический, 2 — переходный; 3 — диффузионный

Если $k \ll \beta_3$ — реакция малоинтенсивна, и из уравнения (4.12) получаем $C_n \approx C_0$, т.е. реакция будет протекать при максимально возможной в этих условиях концентрации (у реакции максимальная движущая сила). Из выражений (4.13), (4.14) получим, что наблюдаемая скорость превращения равна скорости реакции

$$W_n = -kC_0$$

и не зависит от параметра переноса β_3 . Таким образом, данный процесс протекает в кинетическом режиме, а реакция является лимитирующей стадией.

В случае $k \gg \beta_3$, интенсивность массообмена мала, из уравнения (4.12) получим $C_n \ll C_0$, а из выражений (4.13), (4.14):

$$W_n = -\beta_3 C_0.$$

Массоперенос осуществляется при максимальной движущей силе ($C_0 - C_n \approx C_0$), а скорость превращения не зависит от параметра реакции (константы скорости). Это — диффузионный режим, а массоперенос — лимитирующая стадия.

Режим и лимитирующая стадия — понятия и характеристики, присущие многостадийному процессу.

Лимитирующая стадия — этап многостадийного процесса, который происходит при максимальной движущей силе или минимальной интенсивности.

Лимитирующая стадия определяет режим, или область протекания, процесса.

Второй признак лимитирующей стадии (минимальная интенсивность, характеризуемая величиной параметра) можно применять толь-

ко в том случае, если у всех стадий движущая сила имеет один порядок по концентрации реагента. Очевидно, что сравнивать по величине коэффициент массопереноса β_3 и константу скорости реакции второго порядка k , имеющие размерности $[м/сек]$ — для β_3 и $[м^4/моль \cdot сек]$ — для k , неправильно.

Иногда в литературе можно встретить иное определение лимитирующей стадии — как *самой медленной*, что кажется естественным. Но в стационарном режиме скорости всех стадий равны и их равенство (4.8) соблюдается всегда!

Лимитирующую стадию называют также *определяющей стадией*. Под этим понимают совпадение закономерностей лимитирующей стадии с закономерностями процесса в целом. Например, в рассматриваемом процессе в кинетическом режиме, где лимитирующей стадией является химическая реакция, зависимость наблюдаемой скорости превращения $W_n = -kC_0$ от температуры будет такой же, как $r = f(T)$ у реакции. В диффузионном режиме (лимитирующая стадия — массоперенос) $W_n = -\beta_3 C_0$ сильно зависит от условий течения потока у поверхности частицы и слабо — от температуры, т.е. в данном случае интенсификацию процесса нецелесообразно проводить путем изменения температуры. В дальнейшем увидим, что понятия «лимитирующая стадия» и «определяющая стадия» не всегда совпадают.

Рассмотрев разные, бытующие в литературе определения лимитирующей стадии, можно сформулировать ее характеристику, позволяющую всегда обосновать структуру модели процесса и исследовать его свойства в соответствующем режиме.

В многостадийном химическом процессе лимитирующая стадия по сравнению с другими этапами процесса имеет максимальную движущую силу.

Влияние условий процесса на скорость превращения.

Температура изменяет константу скорости реакции k и коэффициент массообмена β_3 , который пропорционален коэффициенту диффузии D . Нагрев на 10 градусов увеличивает скорость реакции в два — четыре раза, а диффузию — на 2–3%. Поэтому принимают, что k зависит от температуры, а β_3 — нет. О влиянии температуры на скорость превращения рассматриваемой гетерогенной реакции можно судить по зависимости $K_n(T)$ [см. уравнение (4.13)]. Представим ее в аррениусовских координатах « $\ln K_n - 1/T$ » (сплошная линия на рис. 4.17, а). Здесь же штриховой линией также показана зависимость для константы скорости реакции $\ln k - (1/T)$. При небольших температурах (правая часть графика) константа скорости реакции мала, $k \ll \beta_3$ и осуществляется кинетический режим. В этой области K_n совпадает с k . По мере увеличения температуры k также увеличивается и K_n будет все больше отличаться от k в меньшую сторону. При больших температу-

рах (левая часть графика) $k \gg \beta_3$, устанавливается диффузионный режим, $K_H = \beta_3$ и не зависит от температуры.

Скорость потока влияет на массообмен [см. уравнения (4.6), (4.7)]. При малой скорости потока u можно полагать, что $\beta \ll k$, режим диффузионный, $K_H = \beta_3$ и массообмен увеличивается со скоростью потока. При больших скоростях потока режим процесса переходит в кинетический и перестает зависеть от u . Характер изменения $K_H(u)$ показан на рис. 4.17, б.

Интенсификация процесса. Используя уравнения (4.18) и (4.13) можно получить выражение для времени полного превращения твердого реагента:

$$t_k = \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_3} \right) \frac{R_0 n_0}{C_0}.$$

Интенсификацию процесса определяют по уменьшению t_k , которое можно достичь:

- 1) увеличением концентрации компонента в газе C_0 ;
- 2) дроблением частиц твердого компонента — уменьшением R_0 ;
- 3) увеличением температуры и, следовательно, константы скорости k ;
- 4) увеличением скорости потока u , следовательно, коэффициента массообмена β_3 .

Влияние температуры и скорости потока на наблюдаемую скорость превращения ограничено соответствующим режимом процесса — кинетическим и диффузионным.

4.5.3. Система «газ (жидкость) – твердое (не полностью реагирующее)»

Отличием данной системы от рассмотренной выше является образование, помимо газообразного, твердого вещества



которое компенсирует расход B_T , т.е. в ходе процесса размер твердой частицы не меняется. Реакция протекает на границе раздела твердых фаз исходного реагента и продукта. Процесс распространен в промышленности: сероочистка природного газа на оксидно-цинковом поглотителе ($H_2S + ZnO = H_2O + ZnS$), обжиг серосодержащих руд ($4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$), восстановление оксидов металлов и окисление металлов и др. К этому же типу относятся процессы, в которых в многокомпонентном твердом веществе реагирует часть его составляющих: горение зольных углей (не реагируют и остаются в твер-

дом виде, минеральные составляющие), выщелачивание (растворение части компонентов), некоторые процессы хемосорбции, восстановления и отравления катализаторов (в них процесс продвигается фронтально в глубь твердой частицы). В этих случаях S_r в реакции (4.21) будет непрореагировавшим инертным компонентом твердой частицы.

Схема процесса проиллюстрирована на рис. 4.18. Твердую частицу радиусом R_0 обтекает поток газа, содержащий реагент с концентрацией C_0 . Частицу окружает пограничный слой Пс, через который осуществляется массообмен между поверхностью частицы и ядром потока. Реакция начинается на поверхности твердого компонента и фронтально продвигается вглубь. В какой-то момент процесса частица будет состоять из ядра радиусом $r_{\text{я}}$, содержащего не прореагировавшее вещество B_r , и наружного слоя продукта или/и не реагирующих, инертных для протекающей реакции компонентов. Реакция протекает на поверхности ядра, в результате чего оно уменьшается, но размер частицы (R_0) сохраняется. Такой гетерогенный процесс называют «сжимающееся ядро».

Структура процесса включает следующие стадии (этапы).

Для газообразных компонентов:

1. Перенос компонента А из потока к поверхности частицы (этап I на рис. 4.18).

2. Перенос реагента через слой инертного вещества к поверхности ядра (этап II); как правило, инертное вещество представляет собой пористый материал, и перенос компонента осуществляется диффузией по порам.

3. Реакция A_r с B_r на поверхности ядра (этап III).

Газообразные продукты отводятся в обратном порядке. Полагаем, что они не влияют на скорость превращения.

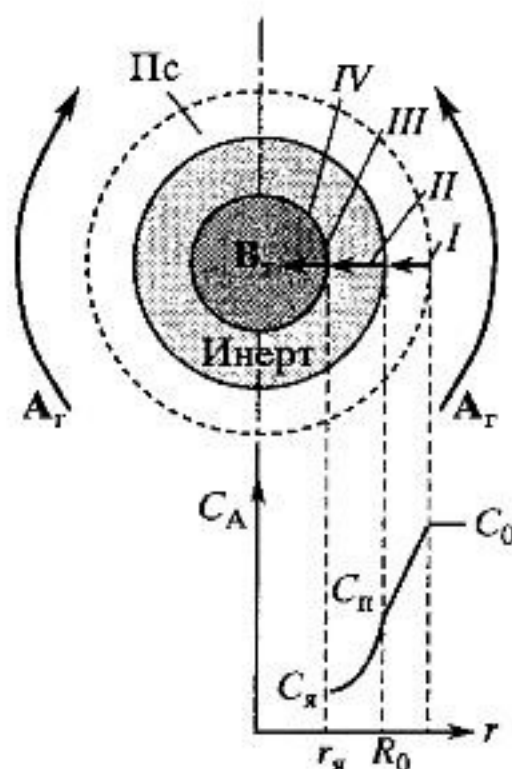


Рис. 4.18. Схема гетерогенного процесса «сжимающееся ядро». Пояснение см. в тексте

Для твердого компонента:

1. Реакция B_T с A_T на поверхности ядра (этап III).
2. Изменение размера ядра B_T .

Распределение концентрации A показано в нижней части рис. 4.18.

Математическая модель этого процесса строится по аналогии с выше рассмотренной.

Газообразный компонент. Обозначим основные характеристики процесса: C_n , C_y — концентрация вещества A у наружной поверхности частицы и у ядра соответственно; D — коэффициент диффузии A в слое инертного вещества; W_I , W_{II} , W_{III} — потоки или скорость превращения компонента A соответствующих стадий процесса. В стационарном режиме

$$W_I = W_{II} = W_{III}. \quad (4.22)$$

Поток компонента A к поверхности частицы радиуса R_0 выразим следующим образом:

$$W_I = -4\pi R_0^2 \beta_3 (C_0 - C_n). \quad (4.23)$$

Перенос компонента A через слой инертного вещества — диффузионный процесс и описывается уравнением Фика:

$$W_{II} = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}, \quad (4.24)$$

где радиус сферической частицы может изменяться в пределах ($r_y < r < R_0$). Поскольку на данном отрезке пути A переносится без изменений, то $W_{II} = \text{const}$ при любом r , т.е. $dW_{II}/dr = 0$ или

$$\frac{d}{dr} \left(-D \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{dC}{dr} \right) = 0. \quad (4.25)$$

Граничные условия определены концентрациями на внешней и внутренней поверхностях инертного слоя: при $r = R_0$, $C = C_n$; при $r = r_y$, $C = C_y$.

Используем безразмерный радиус $\rho = r/R_0$. Подставив $r = \rho R_0$ в уравнение (4.25) и сократив постоянные величины, преобразуем его к виду:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dC}{d\rho} \right) = 0.$$

Граничные условия:

$$C(1) = C_n; C(\rho_y) = C_y, \quad (4.26)$$

где $\rho_y = r_y/R_0$.

После первого интегрирования получаем

$$\rho^2 dC/d\rho = A \text{ или } dC/d\rho = A/\rho^2, \quad (4.27)$$

после второго интегрирования —

$$C = -A/\rho + B.$$

Константы интегрирования A и B находим из граничных условий (4.26):

$$C(1) = -A + B = C_{\text{п}}; \quad C(\rho_{\text{я}}) = -A/\rho_{\text{я}} + B = C_{\text{я}}.$$

Из двух последних уравнений определяем постоянную интегрирования

$$A = \frac{\rho_{\text{я}}}{1 - \rho_{\text{я}}} (C_{\text{п}} - C_{\text{я}}). \quad (4.28)$$

Теперь можно определить поток W_{II} . Для этого в выражение (4.24) вводим безразмерный радиус ($r = \rho R_0$) и получаем $W_{\text{II}} = -4\pi R_0 D \cdot \rho^2 (dC/d\rho)$. Используя полученные выше преобразования уравнений (4.27) и (4.28), после подстановок получаем

$$W_{\text{II}} = -4\pi R_0 D [\rho_{\text{я}}/(1 - \rho_{\text{я}})] \cdot (C_{\text{п}} - C_{\text{я}}). \quad (4.29)$$

Пусть реакция $A_{\text{т}} \rightarrow B_{\text{т}}$ имеет первый порядок по A , т.е. $W_A = -kC_{\text{я}}$. Скорость превращения W_{III} пропорциональна поверхности ядра:

$$W_{\text{III}} = 4\pi r_{\text{я}}^2 W_A = -4\pi R_0^2 k C_{\text{я}} \rho_{\text{я}}^2. \quad (4.30)$$

Подставляя уравнения (4.23), (4.29) и (4.30) в равенство (4.22), получим следующее равенство

$$\underbrace{-4\pi R_0^2 \beta (C_0 - C_{\text{п}})}_a = \underbrace{-4\pi R_0 D \frac{\rho_{\text{я}}}{1 - \rho_{\text{я}}} (C_{\text{п}} - C_{\text{я}})}_b = \underbrace{-4\pi R_0^2 k \rho_{\text{я}}^2 C_{\text{я}}}_в = W_{\text{част}}. \quad (4.31)$$

Наблюдаемая скорость превращения A на всей частице $W_{\text{част}}$ равна скорости превращения A на ядре W_{III} , которая зависит от концентрации вещества A у его поверхности $C_{\text{я}}$. Соответственно, каждое из выражений двойного равенства (4.31) равно $W_{\text{част}}$. Выразим наблюдаемую скорость превращения вещества A , отнесенную к единице объема твердой частицы [$v_{\text{част}} = (4/3)\pi R_0^3$], т.е. $W_{\text{н}} = W_{\text{част}}/v_{\text{част}}$

$$W_{\text{н}} = \underbrace{-\frac{3}{R_0} \beta (C_0 - C_{\text{п}})}_a = \underbrace{-\frac{3}{R_0^2} D \frac{\rho_{\text{я}}}{1 - \rho_{\text{я}}} (C_{\text{п}} - C_{\text{я}})}_б = \underbrace{-\frac{3}{R_0} k \rho_{\text{я}}^2 C_{\text{я}}}_в. \quad (4.32)$$

Выражение (4.32) есть система двух уравнений ($a = b$ и $b = v$), из которой можно найти концентрации C_n и C_y , а затем W_n :

$$W_n = \frac{(3/R_0)k\rho_y^2 C_0}{1 + (k/D)R_0\rho_y(1 - \rho_y) + (k/\beta_3)\rho_y^2}. \quad (4.33)$$

Твердый компонент. Изменение размера ядра ρ_y определяем из уравнения, аналогичного (4.15):

$$dN_B/dt = W_B 4\pi r_y^2. \quad (4.34)$$

Количество твердого dN_B , превращаемого за время dt у поверхности ядра $dN_B = 4\pi r_y^2 dr_y n_0$. Скорость превращения компонента В, составляющего ядро, равна скорости превращения компонента А в частице: $W_B 4\pi r_y^2 = W_{\text{част}}$. Используя эти соотношения и безразмерный радиус ядра, преобразуем выражение (4.34):

$$dr_y/dt = W_{\text{част}}/(4\pi R_0^3 n_0 \rho_y^2). \quad (4.35)$$

Анализ гетерогенного процесса «сжимающееся ядро» проведем для различных режимов процесса, определяемых лимитирующими стадиями.

А. Внешнедиффузионный режим. Лимитирующая стадия – перенос компонента через внешний пограничный слой газа, окружающий частицу. Этот этап характеризуется максимальной движущей силой, т.е. $C_n \ll C_0$, или $(C_0 - C_n) \approx C_0$. Концентрационный профиль данного режима изображен на рис. 4.19 кривой 1.

Подставим в уравнение (4.35) значение $W_{\text{част}}$ в виде выражения а (4.31) при условии $(C_0 - C_n) = C_0$:

$$d\rho_y/dt = -\beta_3 C_0/(R_0 n_0 \rho_y^2).$$

Интегрируем это уравнение

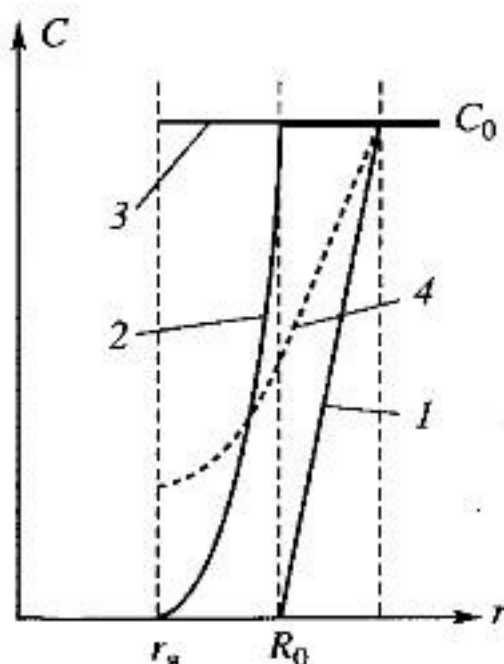


Рис. 4.19. Распределение концентрации C газообразного компонента A_r по глубине зерна твердого компонента в гетерогенном процессе «сжимающееся ядро» во: внешнедиффузионном (1); внутрьдиффузионном (2); кинетическом (3); переходном (4) режимах

$$-\int_1^{\rho_{\text{я}}} \rho_{\text{я}}^2 d\rho_{\text{я}} = \frac{\beta_3 C_0}{R_0 n_0} \int_0^t dt$$

и получаем

$$(1 - \rho_{\text{я}}^3)/3 = (\beta_3 C_0 / R_0 n_0) t.$$

Время полного превращения t_k наступает при условии $\rho_{\text{я}} = 0$:

$$t_k = R_0 n_0 / (3\beta_3 C_0). \quad (4.36)$$

Выражение степени превращения твердого $x_B = 1 - \rho_{\text{я}}^3$ было получено ранее [(4.19)]. Теперь получим окончательные выражения для $\rho_{\text{я}}$, x_B и W_n из выражения a в (4.32)

$$\rho_{\text{я}} = \left(1 - \frac{t}{t_k}\right)^{1/3}; \quad (4.37)$$

$$x_B = \frac{t}{t_k}; \quad (4.38)$$

$$W_n = -\frac{3}{R_0} \beta_3 C_0. \quad (4.39)$$

Соответствующие зависимости представлены линиями с индексом «I» на рис. 4.20. Исходя из уравнения (4.39), наблюдаемая скорость процесса W_n зависит только от условий массообмена и не меняется ни в течение превращения твердого компонента (прямая I на рис. 4.20, *г*), ни во времени, т.к. размер частицы (R_0) и условия массообмена (β_3) в течение процесса постоянны (прямая I на рис. 4.20, *в*). А если $W_n = \text{const}$, то x_B увеличивается линейно (прямая I на рис. 4.21, *б*). Соответственно, в начале процесса, протекающего вблизи поверхности частицы, когда ядро претерпевает относительно небольшое изменение, размер ядра $r_{\text{я}}$ меняется медленно. Затем, по мере уменьшения его размера, $r_{\text{я}}$ меняется быстрее (кривая I на рис. 4.20, *а*).

Б. *Внутридиффузионный режим*. В этом случае лимитирующей стадией становится диффузионный перенос внутри частицы через слой инертного вещества. Максимальная движущая сила этой стадии осуществляется при значениях концентрации, отвечающих условиям: $C_0 \approx C_n$, $C_{\text{я}} \ll C_n$, и можно принять $(C_n - C_{\text{я}}) \approx C_0$. Соответствующее распределение концентрации отражено кривой 2 на рис. 4.19.

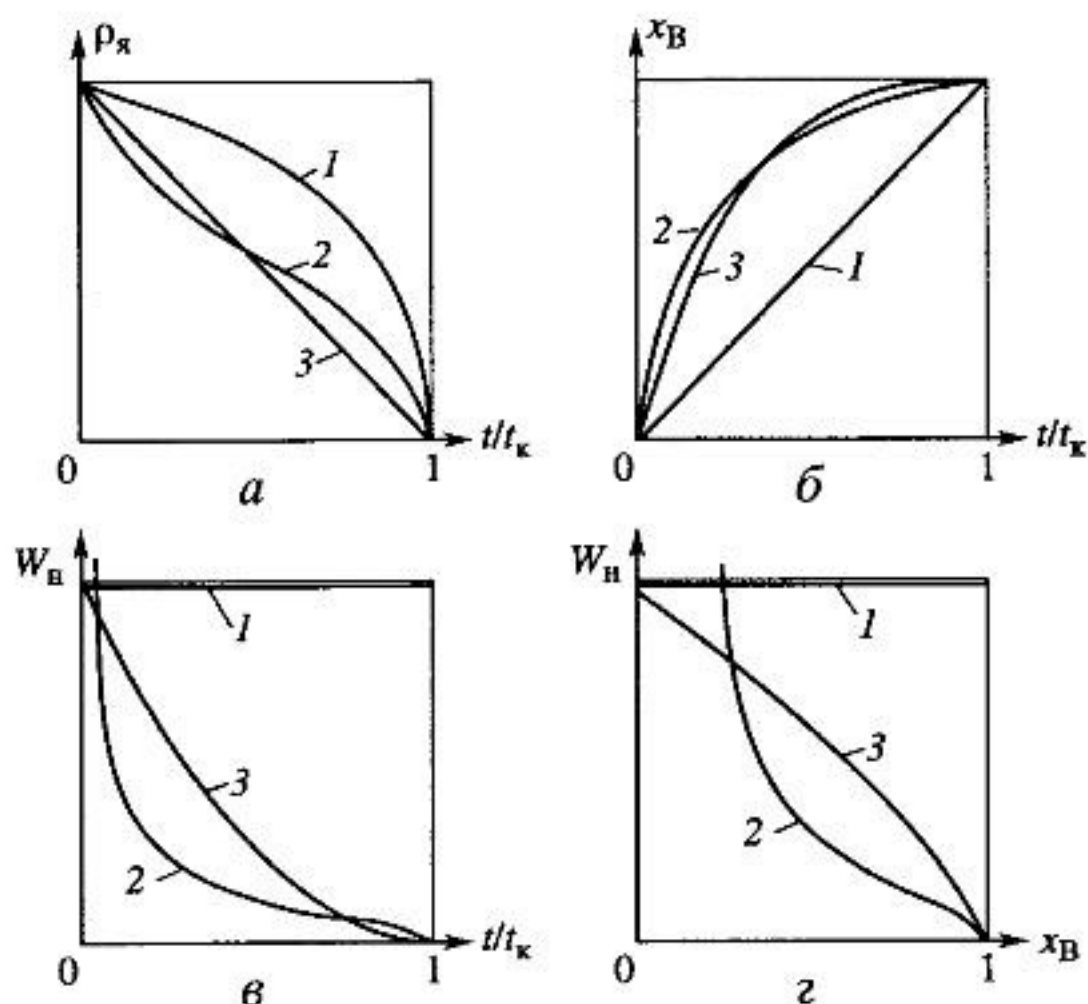


Рис. 4.20. Изменение во времени t размера ядра $\rho_{\text{я}}$ (а), степени превращения твердого реагента x_B (б), наблюдаемой скорости превращения W_n (в) и зависимость $W_n(x_B)$ (г) в гетерогенном процессе «сжимающееся ядро» во: внешнEDIFFУЗИОН-ном (1); внутрIDIFFУЗИОНном (2); кинетическом (3) режимах

Подставим в выражение (4.35) определенное для W_n значение b в уравнении (4.32) при условии $(C_n - C_{\text{я}}) = C_0$:

$$-\frac{d\rho_{\text{я}}}{dt} = \frac{DC_0}{R_0^2 n_0} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{я}}(1 - \rho_{\text{я}})}.$$

Интегрируем это уравнение:

$$t = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0} (1 - 3\rho_{\text{я}}^2 + 2\rho_{\text{я}}^3).$$

Время полного превращения ($\rho_{\text{я}} = 0$):

$$t_k = R_0^2 n_0 / (6DC_0). \quad (4.40)$$

Далее преобразуем полученные закономерности для построения графических зависимостей, аналогичных внутрIDIFFУЗИОНному процессу:

$$t/t_k = 1 - 3\rho_{\text{я}}^2 + 2\rho_{\text{я}}^3; \quad t/t_k = 1 - 3(1 - x_{\text{в}})^{2/3} + 2(1 - x_{\text{в}});$$

$$W_{\text{н}} = \frac{3D}{R_0^2} \frac{\rho_{\text{я}}}{1 - \rho_{\text{я}}} C_0 \quad \text{и} \quad W_{\text{н}} = \frac{3D}{R_0^2} \frac{(1 - x_{\text{в}})^{1/3}}{1 - (1 - x_{\text{в}})^{1/3}} C_0. \quad (4.41)$$

Однако получить зависимости $\rho_{\text{я}}(t)$, $x_{\text{в}}(t)$, $W_{\text{н}}(t/t_k)$ и $W_{\text{н}}(x_{\text{в}})$ в явном виде не удастся, тем не менее, графически все зависимости представлены кривыми 2 на рис. 4.20.

Диффузия, лимитирующая процесс, со временем затрудняется вследствие увеличения толщины слоя инертного вещества, поэтому наблюдаемая скорость превращения $W_{\text{н}}$ и интенсивность изменения степени превращения твердой частицы $x_{\text{в}}$ со временем замедляются (кривые 2 на рис. 4.20, б, в)

В построенных зависимостях есть одна тонкость: в самом начале процесса, когда $\rho_{\text{я}} \approx 1$ или $x_{\text{в}} \approx 0$, наблюдаемая скорость превращения $W_{\text{н}}$ стремится к бесконечности. Это можно объяснить малой толщиной слоя инертной прослойки, что делает предположение лимитирования процесса массопереносом через него мало обоснованным, и модель внутридиффузионного режима [см. уравнение (4.41)] становится не применима. Следовательно, полученный результат $W_{\text{н}} \rightarrow \infty$ при $x_{\text{в}} \rightarrow 0$ — это свойство уравнений, а не процесса, поскольку эти уравнения перестают быть моделью последнего.

В. *Кинетический режим.* Лимитирующая стадия — химическая реакция, протекающая при максимально возможных концентрациях: $C_{\text{я}} = C_{\text{п}} \approx C_0$. Соответствующее распределение концентрации представлено линией 3 на рис. 4.19. Подставим в уравнение (4.35) значение $W_{\text{част}}$ в виде выражения в (4.32) при условии $C_{\text{я}} = C_0$:

$$d\rho_{\text{я}}/dt = -kC_0/(R_0n_0).$$

После интегрирования этого уравнения получаем

$$t = \frac{R_0n_0}{kC_0} (1 - \rho_{\text{я}}).$$

и время полного превращения

$$t_k = R_0n_0/(kC_0). \quad (4.42)$$

Окончательные выражения для $\rho_{\text{я}}$, $x_{\text{в}}$ и $W_{\text{н}}$ из (4.32, в) принимают вид:

$$\rho_{\text{я}} = 1 - t/t_k, \quad x_{\text{в}} = 1 - (1 - t/t_k)^3,$$

$$W_{\text{н}} = -3k/R_0 (1 - t/t_k)^2 C_0, \quad W_{\text{н}} = -(3k/R_0) (1 - x_{\text{в}})^{2/3} C_0.$$

Соответствующие данному расчету графические зависимости представлены кривыми 3 на рис. 4.20. Поясним их. Скорость реакции, отнесенная к единице поверхности, не меняется, т.к. реакция протекает при постоянной концентрации C_0 , и размер ядра уменьшается равномерно (рис. 4.20, а). Из-за этого уменьшается и наблюдаемая скорость превращения для частицы (рис. 4.20, в), которая соответственно зависит от превращения частицы x_B (рис. 4.20, г), рост которой вначале увеличивается быстро, а затем замедляется (рис. 4.20, б).

Влияние условий процесса на его интенсивность, естественно, будет различно в зависимости от установившегося режима. По времени полного превращения t_k [уравнения (4.36), (4.40), (4.42)] и наблюдаемой константы скорости K_n можно выявить такие закономерности. Выразим K_n из уравнения (4.33) как сомножитель перед C_0 :

$$K_n = 3 \left(\frac{R_0}{k\rho_j^2} + \frac{R_0^2}{D} \frac{1 - \rho_j^2}{\rho_j} + \frac{R_0}{\beta_3} \right)^{-1}.$$

Каждое из слагаемых в скобках «отвечает» за соответствующий этап процесса. Наблюдаемая константа скорости K_n зависит от параметров стадий процесса (k , D , β) и размера частицы (R_0). Условия процесса — температура T и скорость обтекающего потока u — сказываются на значениях этих параметров.

От температуры зависят значения константы скорости реакции k и коэффициента массообмена β_3 (в определение β_3 входит зависящий от температуры коэффициент диффузии D вещества А в реакционной смеси). Но влияние T на k значительно сильнее, чем на β_3 . Действительно, температурная зависимость константы скорости реакции носит экспоненциальный вид, и повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению k в 2–4 раза. Зависимость коэффициента диффузии от температуры степенная: $D \sim T^{1,5-1,7}$, и увеличение температуры на 10 градусов, например, с 500 К до 510 К, приводит к росту D на ~3%. Поэтому можно принять, что температура влияет на константу скорости реакции k , но D и, следовательно, β_3 не зависят от температуры. Коэффициент массообмена β_3 зависит только от скорости потока u .

Дробление частиц (уменьшение R_0) всегда благоприятно сказывается на интенсивности процесса, но особенно сильно это влияние заметно во внутридиффузионной области, в которой зависимость t_k от R_0 квадратична [уравнение (4.40)]. В этом режиме практически нет других способов влияния на процесс, ибо коэффициент диффузии рассматриваемой системы D — индивидуальный параметр образующегося инертного материала.

Отметим, что наблюдаемая скорость превращения зависит и от размера ядра, которое меняется в процессе по мере превращения твердой

частицы, сопровождающиеся уменьшением радиуса его ядра, и возможен переход из одного режима в другой. Например, начавшись во внешнEDIффузионном режиме (третье слагаемое в скобках значительно больше остальных) процесс перейдет во внутрEDIффузионный или кинетический, поскольку с уменьшением ρ_j возрастают первое и второе слагаемые в уравнении для K_H , «ответственные» за эти области протекания процесса.

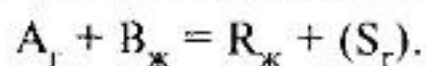
4.5.4. Система «газ–жидкость»

Взаимодействие «газ–жидкость» в промышленности используется в нескольких разновидностях по способу контакта фаз:

- барбатаж (мелкодиспергированные пузыри газа поднимаются в слое жидкости);
- орошение (диспергированную в виде капель жидкость пропускают через газ);
- пленочное течение (жидкость пленкой стекает по поверхности, поток газа проходит вдоль нее);
- контакт в насадочной колонне (близко к пленочному течению – жидкость стекает по насадке в виде нерегулярной, возмущенной пленки, газ проходит в свободном пространстве);
- газо-жидкостной поток (потоки газа и жидкости перемещаются спутно, в одном направлении).

Схема процесса взаимодействия газа с жидкостью, обобщающая все распространенные способы контакта, представлена на рис. 4.21: компоненты из газообразного и жидкостного потока переносятся через поверхность раздела фаз и реакция протекает в одной из фаз или в обеих. В пределах выделенного элемента, в качестве которого можно выделить газовый пузырь с некоторым объемом жидкости вокруг него, или каплю в газовом объеме, или элементарный участок пленочного газожидкостного потока, концентрации компонентов по участку каждой фазы распределены равномерно.

Рассмотрим один из вариантов процесса. Исходные компоненты А и В содержатся в газе и в жидкости соответственно. Выразим их концентрации аналогично их агрегатному состоянию: парциальное давление А в газе – p_A и концентрация В в жидкости – C_B . Реакция протекает в жидкой фазе и продукты остаются в жидкости или могут перейти в газ, т.е. запишем уравнение следующим образом:



Скорость реакции описывается кинетическим уравнением

$$r = kC_A C_B,$$

где C_A — концентрация А в жидкой фазе.

Структура процесса. Одно из отличий данной системы от рассмотренных двух предыдущих заключается в существовании в обеих фазах пограничных слоев, что обусловлено их текучестью. Выделим основные этапы (стадии) процесса (рис. 4.21):

1. Перенос компонента А из объема газа через пограничный слой к поверхности раздела фаз (этап I).
2. Перенос А через поверхность раздела из газа в жидкость (этап II).
3. Перенос А от поверхности раздела через пограничный слой жидкости в ее объем (этап III).
4. Реакция между А и В в жидкости (этап IV).

Несмотря на то, что реакция может начать протекать уже и в пограничном слое жидкости, предположим, что его объем и потому вклад в общее превращение малы и реакция сосредоточена в объеме жидкости. Условимся также, что продукты реакции не влияют на скорость процесса и параметры массопереноса, и этапы их переноса можно не учитывать.

Возможное распределение концентраций А представлено в нижней части на рис. 4.21.

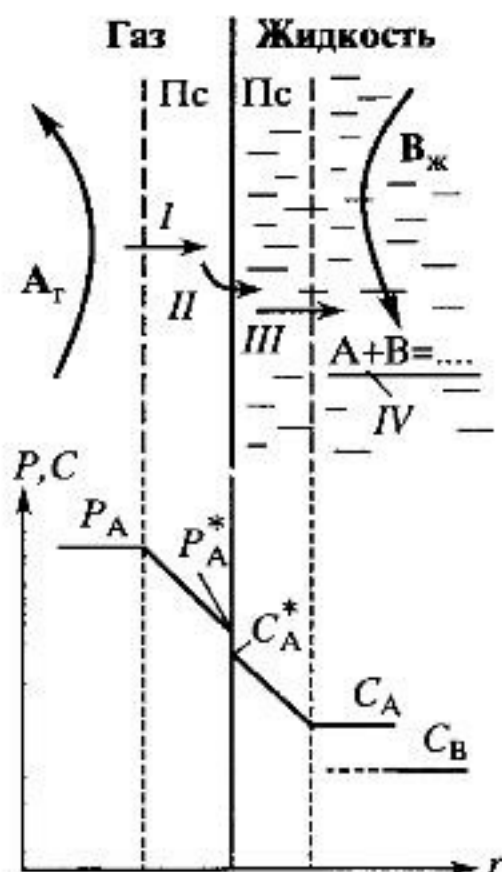


Рис. 4.21. Схема гетерогенного процесса «газ-жидкость». Пояснение см. в тексте

Математическая модель указанной последовательности этапов основана на равенстве потоков W_I , W_{II} и W_{III} на стадиях переноса и превращения W_{IV} компонента А:

$$W_I = W_{II} = W_{III} = W_{IV}. \quad (4.43)$$

Поток компонента А через газовый пограничный слой

$$W_I = -\beta_r S(p_A^* - p_A), \quad (4.44)$$

где β_r — коэффициент массообмена между объемом газа и поверхностью раздела фаз; p_A^* — парциальное давление А у поверхности раздела фаз; S — площадь поверхности раздела фаз.

Перенос через поверхность раздела фаз — явление, протекающее в масштабе молекул, и можно полагать, что приповерхностные парциальное давление в газе p_A^* и концентрация в жидкости C_A^* находятся в равновесии, т.е.

$$C_A^* = K_a p_A^*, \quad (4.45)$$

где K_a — константа абсорбции.

Поток компонента через жидкостной пограничный слой

$$W_{III} = -\beta_{ж} S(C_A - C_A^*), \quad (4.46)$$

где $\beta_{ж}$ — коэффициент массообмена между поверхностью раздела фаз и объемом жидкости.

Реакция протекает в жидкости, и скорость превращения А в ее объеме $v_{ж}$

$$W_{IV} = -k C_A C_B v_{ж}. \quad (4.47)$$

Подставляем выражения (4.44), (4.46) и (4.47) в уравнение (4.43):

$$\underbrace{-\beta_r S(p_A^* - p_A)}_a = \underbrace{-\beta_{ж} S(C_A^* - C_A)}_b = \underbrace{-k C_A^* - C_A C_B v_{ж}}_в. \quad (4.48)$$

Таким образом, решение трех уравнений [одно — (4.45) и два — из (4.48) ($a = б$ и $б = в$)], позволяет определить три неизвестных: установившиеся концентрации p_A^* , C_A^* и C_A . Из равенства $a = в$ из (4.48) с учетом соотношения (4.45) получаем

$$C_A^* = (\beta_{ж} C_A + \beta_r p_A) / (\beta_{ж} + \beta_r / K_a). \quad (4.49)$$

Подставив выражения (4.49) в уравнение $б = в$ из (4.48), находим выражение

$$C_A = \frac{K_a p_A}{1 + \frac{k}{S_{уд}} \left(\frac{K_a}{\beta_r} + \frac{1}{\beta_{ж}} \right) C_B}, \quad (4.50)$$

в котором введена удельная поверхность раздела фаз $S_{уд} = S/v_{ж}$, обычно используемая для характеристики развитости площади контакта жидкости и газа.

Если перенос из одной среды в другую проходит через несколько последовательных этапов, его интенсивность определяют общим коэффициентом массопереноса между газом и жидкостью β :

$$1/\beta = K_a/\beta_l + 1/\beta_{ж}. \quad (4.51)$$

В химической технологии часто пользуются объемными свойствами потоков и явлений, т.е. отнесенными к единице объема, такими как плотность, концентрация, скорость превращения, рассмотренная в двух предыдущих системах, удельная поверхность раздела фаз и т.д. Из-за трудностей с определением поверхности контакта фаз в подвижной системе, состоящей из текучих сред, где граница раздела фаз также подвижна, ее поверхность усредняют по объему — $S_{уд}$. Обмен веществом между фазами также удобнее описать, используя **объемный коэффициент массопереноса** $\beta_{об}$ — количество вещества, переносимого между фазами через поверхность, находящегося в единице объема одной или обеих фаз, в единицу времени при единичной разности концентраций вещества в фазах. Поэтому будем использовать коэффициент массопереноса $\beta_{об}$, отнесенный к единице объема жидкости:

$$\beta_{об} = \beta S_{уд}. \quad (4.52)$$

Преобразуем уравнение (4.50) для выражения концентрации компонента А в жидкой фазе, используя выражения (4.51) и (4.52):

$$C_A = \frac{K_a p_A}{1 + \frac{k}{\beta_{об}} C_B}. \quad (4.53)$$

И, наконец, получим наблюдаемую скорость превращения W_H , подставив найденное выражение (4.53) в кинетическое уравнение (4.47):

$$W_H = W_A = -k C_A C_B = -\frac{k K_a p_A C_B}{1 + \frac{k}{\beta_{об}} C_B}. \quad (4.54)$$

Режимы процесса. В кинетическом режиме определяющей стадией процесса является реакция, вызванная максимальной движущей силой. В данном случае это произойдет, если жидкость будет насыщена компонентом А, т.е. при условии $C_A = K_a p_A$, что возможно при $k/\beta_{об} C_B \ll 1$ [см. уравнение (4.53)], и тогда

$$W_H = -kK_a p_A C_B, \quad (4.55)$$

т.е. скорость превращения зависит от кинетической константы реакции k .

В диффузионном режиме лимитирующий этап — перенос вещества из газа в жидкость. В этом случае C_A должна быть близка к нулю, что возможно при $k/\beta_{об} C_B \gg 1$, и

$$W_H = -\beta_{об} K_a p_A,$$

которая равна скорости переноса компонента А в не содержащую его жидкость, и зависит от коэффициента переноса $\beta_{об}$.

Анализ процесса «газ-жидкость». Зависимость скорости превращения от концентрации компонентов. Первое, что обращает на себя внимание, — иной вид выражения (4.54) для W_H по сравнению с кинетическим уравнением (4.47). Если скорость реакции описывается уравнением первого порядка по компонентам А и В, то выражение для наблюдаемой скорости имеет вид, характерный для реакций с торможением ее скорости одним из компонентов. В данном случае с увеличением концентрации В реакция переходит в условие независимости ее скорости от содержания В (нулевой порядок по компоненту В), как следует из уравнения (4.54) и показано на рис. 4.22. Причина «торможения» скорости реакции связана с нехваткой компонента А в жидкости для протекания реакции. С увеличением концентрации В компонент А, поступающий в жидкость, расходуется все интенсивнее, его концентрация уменьшается. Дальнейшее увеличение C_B приводит к тому, что все количество реагента А, которое переносится в жидкость, тут же вступает в реакцию, и скорость реакции перестает зависеть от C_B . По компоненту А наблюдаемая скорость реакции сохраняет первый порядок.

Температурную зависимость скорости превращения представим в координатах « $\ln W_H - 1/T$ » (рис. 4.23). Изменение константы скорости реакции $k(T)$ показано на графике штриховой линией. При небольших температурах (правая часть графика) константа скорости реакции ма-

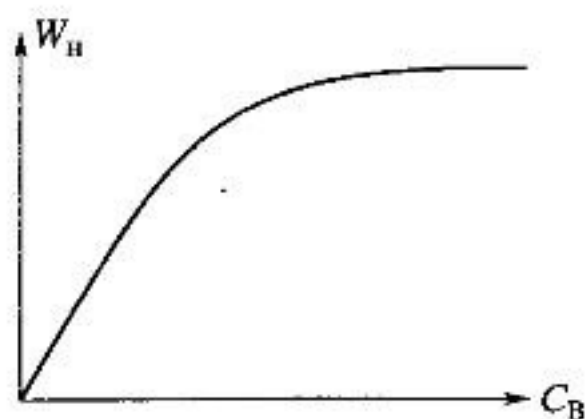


Рис. 4.22. Зависимость наблюдаемой скорости превращения W_H от концентрации реагента В в жидкости C_B для гетерогенного процесса «газ-жидкость»

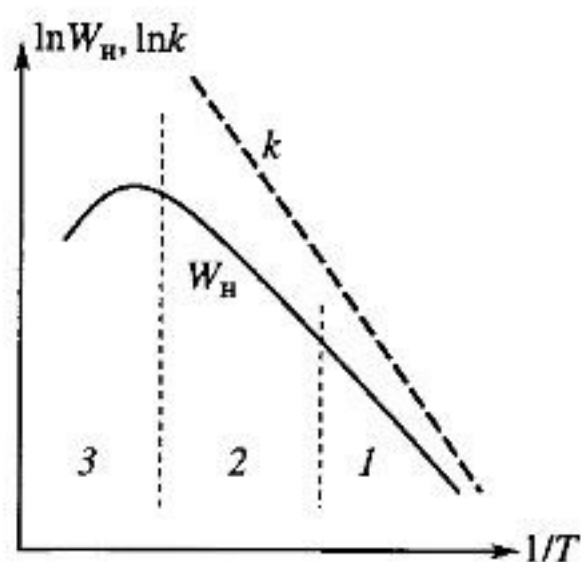


Рис. 4.23. Зависимость наблюдаемой скорости превращения W_n в гетерогенном процессе «газ—жидкость» и константы скорости реакции k от температуры T ; режимы процесса: 1 — кинетический; 2 — переходный; 3 — диффузионный

ла, $k \ll \beta_{об} C_B$ и в системе устанавливается кинетический режим [уравнение (4.55)]. Однако с возрастанием температуры зависимость W_n будет все больше отлична от увеличения константы скорости реакции k , поскольку на скорость реакции начинает сказываться константа абсорбции K_a (во многих случаях растворимость газа в жидкости уменьшается). По этой же причине при переходе из кинетического режима в диффузионный путем повышения температуры скорость превращения сначала возрастает, а затем уменьшается (область 2 на рис. 4.23). При больших температурах наблюдается диффузионный режим, и, соответственно, $k \gg \beta_{об} C_B$. Здесь зависимости еще больше расходятся, т.к. температура может даже отрицательно сказываться на скорости превращения из-за уменьшения растворимости газообразного компонента, а коэффициент массопередачи $\beta_{об}$ почти не зависит от температуры.

Интенсификация процесса. Повышение температуры — наиболее эффективный способ ускорения процесса в кинетической области — от этого зависит константа скорости реакции k [см. уравнение (4.55)]. В диффузионном режиме, как было отмечено выше, рост температуры может отрицательно сказаться на скорости процесса.

Увеличение скорости потоков и их турбулизация, от которых зависит коэффициент массопередачи $\beta_{об}$, — основной способ интенсификации процесса в диффузионном режиме [см. уравнение (4.54)].

Увеличением удельной поверхности контакта фаз можно также повлиять на интенсивность процесса, т.к. $\beta_{об}$ пропорционален $S_{уд}$. Это достигается диспергированием потоков (уменьшением размера пузырей или капель). Но в этом методе есть ограничения. В барбатаже движение пузырей при их всплытии в слое жидкости определяется гравитацией — явлением не управляемым. При подъеме мелкие пузыри сливаются, крупные — дробятся, и реально можно достигнуть значения объемного коэффициента $\beta_{об} = 0,2 - 0,3 \text{ с}^{-1}$. Увеличить поверхность контакта фаз возможно путем принудительного создания развитой по-

верхности с помощью насадки. Но и этот прием также имеет свои ограничения, вызванные дефицитом пространства для движения потоков газа и жидкости. Соответственно скорость их взаимного движения будет иметь предел. Этим путем можно достигнуть значения объемного коэффициента массопередачи $0,5-0,6 \text{ с}^{-1}$.

Изменение растворимости газа в жидкости — эффективный способ управления интенсивностью газожидкостного процесса в любом режиме; с увеличением константы абсорбции K_a , вызванное, например, подбором хорошего растворителя, наблюдаемая скорость превращения будет возрастать.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Какие гетерогенные процессы Вы знаете?
2. В чем заключается многостадийность гетерогенного процесса? Чем отличаются условия гетерогенного процесса и условия протекающей в нем химической реакции?
3. Что такое наблюдаемая скорость превращения для гетерогенного процесса и от чего она зависит? Сопоставьте со скоростью химической реакции.
4. Что такое лимитирующая стадия в гетерогенном процессе? Почему определение: «лимитирующая стадия есть самый медленный этап стационарного многостадийного процесса» является некорректным? Как лимитирующая стадия определяет режим гетерогенного процесса?
5. Чем отличается модель «сжимающая сфера» от модели «сжимающееся ядро» для гетерогенного процесса «газ—твердое»? Приведите примеры.
6. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса «газ—твердое (полностью реагирующее)». Какие этапы процесса можно выделить? Почему у процессов «газ—твердое» и «жидкость—твердое» одинаковая структура?
7. Постройте математическую модель «сжимающая сфера» процесса «газ—твердое» и получите выражение для наблюдаемой скорости превращения и времени полного превращения.
8. Объясните, как меняется размер твердой частицы и ее степень превращения по мере протекания процесса «газ—твердое (полностью реагирующее)». Объясните, почему размер частицы уменьшается равномерно со временем и как при этом меняется ее степень превращения.
9. От каких условий и как зависит наблюдаемая скорость превращения в процессе «газ—твердое (полностью реагирующее)», в том числе в разных режимах?
10. Как интенсифицировать процесс «газ—твердое (полностью реагирующее)» в разных режимах его протекания?
11. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса «газ—твердое (не полностью реагирующее)». Какие этапы процесса можно выделить?

12. Постройте математическую модель «сжимающееся ядро» процесса «газ—твердое» и получите выражения для наблюдаемой скорости превращения и времени полного превращения для разных режимов процесса.
13. Для самостоятельной работы: из системы уравнений модели «сжимающееся ядро» выведите выражение для наблюдаемой скорости превращения в общем виде и попытайтесь из него получить W_n для разных режимов процесса.
14. Как меняется скорость превращения, размер и степень превращения твердой частицы по мере протекания процесса «газ—твердое (не полностью реагирующее)» в кинетическом, внутридиффузионном и внешнедиффузионном режимах? Почему во внутридиффузионном режиме в самом начале процесса $W_n \rightarrow \infty$?
15. От каких условий и как зависит наблюдаемая скорость превращения процесса «газ—твердое (не полностью реагирующее)» в разных режимах?
16. Как интенсифицировать процесс «газ—твердое (не полностью реагирующее)» в разных режимах его протекания? Какое из условий процесса наиболее сильно влияет на наблюдаемую скорость превращения в каждом режиме?
17. Приведите примеры технологических процессов «газ—жидкость» и способы организации взаимодействия газа с жидкостью (типы аппаратов).
18. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса «газ—жидкость». Какие этапы процесса можно выделить? В чем различие структур процессов «газ—жидкость» и «газ—твердое»?
19. Постройте математическую модель процесса «газ—жидкость» и получите выражение для наблюдаемой скорости превращения.
20. От каких условий и как зависит наблюдаемая скорость превращения процесса «газ—жидкость», в том числе в разных режимах?
21. С чем связано возможное уменьшение скорости превращения в процессе «газ—жидкость» при повышении температуры?
22. Как можно увеличить скорость превращения в процесс «газ—жидкость» в разных режимах его протекания?



4.6. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

4.6.1. Катализ и катализаторы

Ряд химических превращений требует своего инициирования, чтобы протекать с заметной скоростью. Одним из инициаторов могут выступать химические вещества — катализаторы, химические процессы с участием которых называются каталитическими.

Катализ — явление возбуждения химических реакций веществами—катализаторами.

Катализатор многократно вступает в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливает свой состав после каждого цикла промежуточного взаимодействия.

Суть каталитического действия заключается в следующем. Химическое превращение протекает через образование активного комплекса, обладающего неким количеством избыточной энергии достаточной для перестройки участвующих в нем молекул и образования новых химических связей, т.е. получения новых веществ — продуктов реакции. Изменение энергии системы в ходе взаимодействия (по реакционному пути) показано кривой 1 на рис. 4.24.

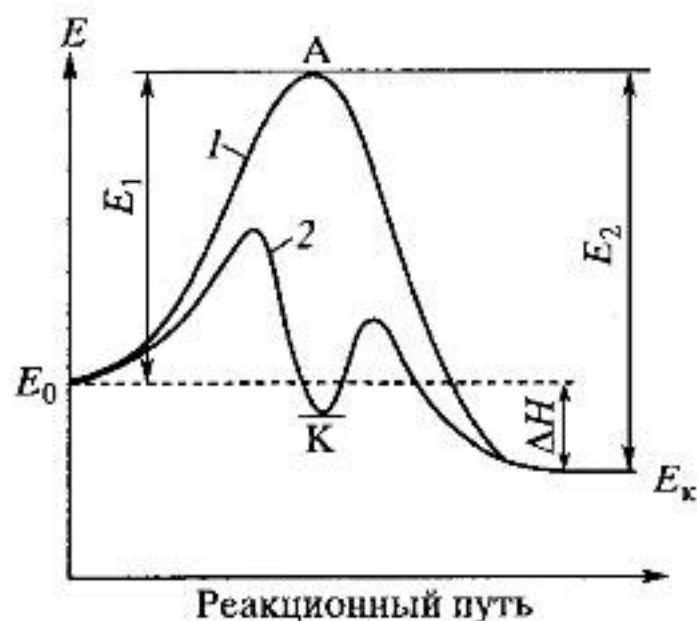
Участвовать в образовании активного комплекса могут только те молекулы, энергия которых превышает энергию активации E_1 его образования (см. рис. 4.24). Иначе реакция не протекает.

Использование катализатора приводит к изменению реакционного пути за счет его химического взаимодействия с компонентом или компонентами реакции через образование активного комплекса, обладающего меньшей энергией, чем полученного без участия катализатора. Промежуточное соединение К, в которое входит катализатор, далее превращается в продукты через другой активный комплекс, но тоже образованный с меньшей затратой энергии. После второго этапа (стадии) реакции катализатор восстанавливает свой химический состав, и составляющие его компоненты не входят в состав продуктов. Несмотря на то, что реакционный путь удлиняется, становится стадийным, уменьшение энергии образования активных комплексов приводит к увеличению скорости реакции. Изменение энергии системы в каталитической реакции показано кривой 2 на рис. 4.24.

Вне зависимости от того, как протекает химическая реакция — с участием катализатора или без него, — исходное и конечное энергетическое состояние реагирующей системы, в том числе и свободная энергия Гиббса, одинаковые. Это вызвано тем, что после акта химиче-

Рис. 4.24. Изменение энергии системы E по реакционному пути при непосредственном химическом взаимодействии компонентов реакции (1) и их превращении с участием катализатора (2):

А — активный комплекс; К — промежуточное соединение с катализатором; E_0 , E_K — энергии исходных веществ и продуктов; E_1 , E_2 — энергии активации превращения в прямом и обратном направлениях; ΔH — изменение энергии в результате превращения (тепловой эффект)



ского превращения катализатор восстанавливается и его состав остается прежним. И поскольку изменение энергии Гиббса, определяющего равновесие в системе (см. раздел 3.2.5), одинаково в обоих способах химического превращения, **катализатор не изменяет равновесие системы**, хотя и изменяет скорость превращения.

Превращение образованного реагентом с катализатором промежуточного соединения далее может протекать в различных термодинамически возможных направлениях. Тем самым катализатор может открывать новые реакционные пути, т.е. проявлять селективное воздействие. Катализ является не только методом ускорения реакции, но и методом управления для направленного осуществления тех или иных превращений. С помощью катализа также можно получать несуществующие в природе вещества, такие как синтетические полимеры. Химическое окисление, например, нафталина (горение) приводит к полной деструкции молекулы с образованием CO_2 и H_2O . В присутствии катализатора происходит не полное (парциальное) окисление нафталина с образованием фталевого ангидрида.

Катализаторами могут быть элементарные вещества (металлы, активированный уголь), химические соединения (оксиды, сульфиды, хлориды), сложные комплексы и многоатомные молекулы, их смеси. Специфичность катализатора зависит как от его состава и строения, так и вида химической реакции.

Катализ играет исключительную роль в осуществлении химических превращений в природе и промышленности. Катализаторы применяют при получении более 30% объема продукции всех отраслей промышленности. Абсолютное большинство важнейших химических продуктов (более 70%) получают с использованием катализаторов на той или иной технологической стадии.

Каталитические реакции можно классифицировать по разным признакам. Наиболее простая классификация основана на фазовом состоянии участников процесса и включает гомогенные, гетерогенные и микрогетерогенные каталитические реакции.

В гомогенной каталитической реакции (или гомогенном катализе) реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе (например, жидкой или газовой).

В гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах (например, катализатор — в твердой, а реагирующие вещества — в газовой или жидкой фазах).

Микрогетерогенный катализ занимает промежуточное место между гомогенным и гетерогенным, в котором в качестве катализатора используют большие полимерные молекулы. Для взаимодействующих на них небольших молекул они подобны гетерогенным частицам, но образуют с реагентами одну физическую фазу. В эту группу входят фер-

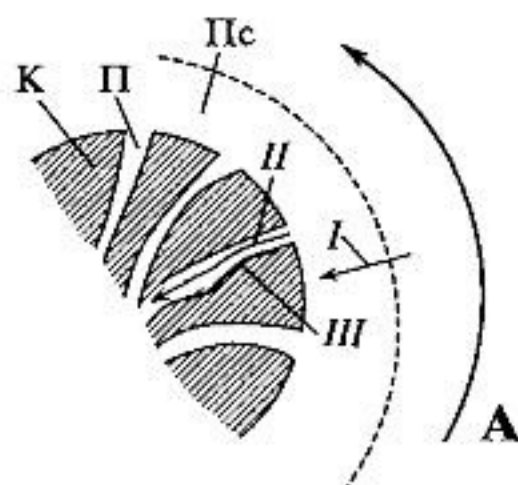


Рис. 4.25. Схема и структура гетерогенно-каталитического химического процесса: К — катализатор; П — поры катализатора; Пог — пограничный слой; I, II, III — этапы процесса

ментативные реакции, в которых катализатором являются крупные белковые молекулы сложного состава и строения (ферменты). Потому микрогетерогенный катализ называют также ферментативным.

Гомогенный и микрогетерогенный катализ — однофазные процессы, и к ним применимы рассмотренные выше закономерности, характерные для гомогенных и газожидкостных химических процессов. При расчете кинетических уравнений необходимо учитывать концентрацию катализатора. В дальнейшем будем рассматривать гетерогенно-каталитический химический процесс.

Место протекания гетерогенной каталитической реакции — поверхность твердого катализатора. Чтобы ее увеличить, используют пористые катализаторы, внутренняя площадь поверхности в которых достигает десятки и сотни квадратных метров в одном кубическом сантиметре, причем наружная поверхность такого тела менее 10^{-3} м^2 , т.е. в 10^3 – 10^5 раз меньше наружной, и поэтому ее вклад в общую скорость превращения можно не учитывать. Схема процесса представлена на рис. 4.25. Сначала реагенты диффундируют из газового объема через пограничный слой к наружной поверхности частицы катализатора (этап I), затем проникают в его поры (этап II), при движении в которых на их поверхности протекает реакция (этап III). Продукты удаляются обратным путем.

4.6.2. Пористое зерно катализатора

Катализаторы готовят осаждением или соосаждением компонентов из растворов, либо путем их смешивания. Полученную массу сушат и прокаливают. В результате образуется структура из слипшихся, спекшихся мелких частиц с пространством между ними — порами, по которым диффундируют реагенты. Полученные таким образом катализаторы — осажденные или смешанные катализаторы. Таким же образом готовят инертный пористый материал — носитель, на внутреннюю поверхность которого затем наносят активные компоненты (нанесенные катализаторы), с помощью, например, пропитки из

раствора. Существуют и другие методы приготовления катализаторов, также приводящие к образованию сети капилляров сложной формы (такие же методы используют в приготовлении твердых сорбентов — адсорбентов). Далее полученный пористый материал формуют в виде элементов цилиндрической, кольцеобразной или иной формы, в том числе геометрически неправильной. Размер элементов, или, как их называют, зерен, промышленного катализатора составляет несколько миллиметров (3–6 мм — наиболее распространенный).

Пористую структуру характеризуют следующими параметрами:

$S_{уд}$ — удельная внутренняя поверхность; величина $S_{уд}$ принимает значение от единицы до сотен квадратных метров в одном кубическом сантиметре зерна катализатора;

ϵ — порозность, т.е. свободный объем пор (в долях от общего объема зерна катализатора), обычно значение составляет 0,1–0,5;

$r_{п}$ — средний радиус пор; его значения находятся в интервале 10^{-6} – 10^{-9} м.

Все параметры можно измерить известными методами. Число частиц или отдельных образований в зерне катализатора, образующих его пористую структуру, достигает 10^6 – 10^9 , и поэтому к построению модели процесса в нем возможен статистический подход. В этом случае пористое зерно катализатора, являющееся неоднородной гетерогенной системой, представляют как однородную сплошную среду, а перенос компонентов в нем — результат диффузии с эффективным коэффициентом $D_{эф}$. Реакция протекает во всем объеме. Скорость превращения в такой однородной среде W . Действительная скорость превращения на поверхности пор $W_{уд}$ (отнесена к единице поверхности) и связана с W соотношением

$$W = W_{уд} S_{уд}.$$

Эффективный коэффициент диффузии $D_{эф}$ характеризует перенос компонентов через всю среду. В действительности же диффузия протекает только в свободном объеме зерна в порах среднего радиуса $r_{п}$ и коэффициентом диффузии в порах такого размера — такой же, как в капилляре — D_r . Перенос вещества в порах осложнен рядом факторов: извилистостью пор, их пересечением и разветвлением, изменением площади сечения по длине, поэтому для связи $D_{эф}$ и D_r вводится эмпирический коэффициент проницаемости Π :

$$D_{эф} = \Pi D_r. \quad (4.56)$$

Обработка данных измерения $D_{эф}$ сотни самых разных пористых катализаторов, носителей для них и адсорбентов показала, что в абсолютном большинстве случаев значения коэффициента проницаемости лежат в сравнительно узком интервале: $\Pi = 0,1$ – $0,2$.

В очень тонких капиллярах, радиус которых меньше длины свободного пробега молекул λ (при атмосферном давлении — менее 10^{-8} м), молекулы сталкиваются в основном со стенками, а не друг с другом. Перенос вещества в них определяется диффузией Кнудсена. Коэффициент кнудсеновской диффузии D_k вычисляется по формуле:

$$D_k = 9700 r_{\text{п}} \sqrt{T/M},$$

где M — молекулярная масса переносимого компонента; коэффициент 9700 получен из физических констант, входящих в оригинальную формулу Кнудсена, при следующих размерностях переменных: D_k [см²/сек], $r_{\text{п}}$ [м], T [К].

В порах, размер которых во много раз превосходит λ , диффузия определяется молекулярным коэффициентом диффузии D . Если размер пор сопоставим с величиной λ , то диффузия носит переходный вид между кнудсеновской и молекулярной, и коэффициент диффузии в капилляре определяется из формулы

$$1/D_r = 1/D_k + 1/D. \quad (4.57)$$

Указанное выше значение Π и формулы (4.56) и (4.57) позволяют оценить значение $D_{\text{эф}}$, если прямые измерения не проводятся.

Обоснование представления сложной пористой структуры катализатора в виде сплошной (квазигомогенной) среды позволяет перейти к построению *математической модели* процесса в пористом зерне катализатора. Рассматриваем процесс при интенсивном внешнем переносе (в этом случае последним можно пренебречь) и сначала проследим основные особенности процесса на зерне катализатора простой формы — в виде пластинки толщиной $2R_0$, омываемой с двух противоположных сторон потоком с концентрацией реагента C_0 (рис. 4.26). Торцевые стороны пластинки «запечатаны», так что реагент проникает внутрь катализатора только через боковые грани площадью S каждая. Процесс протекает симметрично относительно плоскости, проходящей в середине между омываемыми гранями (плоскость симметрии показана штрих-пунктирной линией на рис. 4.26). Реагенты диффундируют внутрь пористой пластинки и в ней реагируют, вследствие чего их концентрация уменьшается к центру, как показано в нижней части рис. 4.26. Учитывая симметричность процесса, его математическую модель строим только для одной половины плоского зерна.

На расстоянии r от плоскости симметрии выделим плоский слой толщиной dr . Величина диффузионного потока вещества А, проходящего это сечение, параллельное плоскости симметрии, равно $-D_{\text{эф}} S dC/dr$. Изменение потока, проходящего через выделенный слой, обусловлено появлением (исчезновением) в этом слое вещества А в ре-

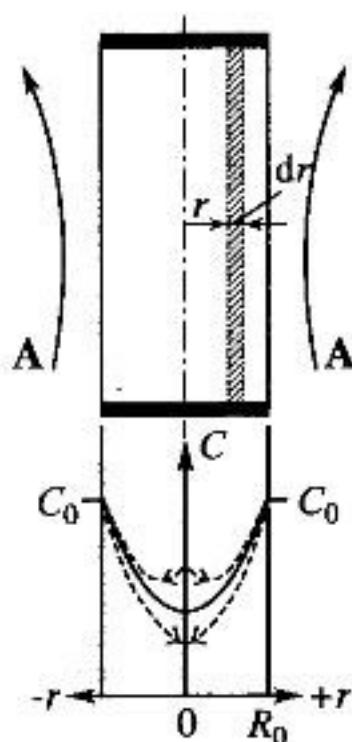


Рис. 4.26. Плоское зерно катализатора. Пояснения см. в тексте

зультате протекания реакции, скорость образования которого равна $W(C)Sdr$ (здесь Sdr — объем катализатора в выделенном плоском слое). В стационарном режиме

$$d[-D_{эф}S \cdot dC/dr] = W(C)Sdr.$$

Преобразуем это уравнение:

$$D_{эф} \frac{d}{dr} \left(\frac{dC}{dr} \right) + W(C) = 0$$

или

$$D_{эф} \frac{d^2C}{dr^2} + W(C) = 0. \quad (4.58)$$

Получаем дифференциальное уравнение (4.58) второго порядка. При его интегрировании появятся две неопределенные константы интегрирования. Чтобы решение было однозначным, необходимо иметь еще два уравнения для их определения. Такую роль выполняют дополнительные условия на границах рассматриваемой области (граничные условия).

Первое условие очевидно — на наружной поверхности пластинки-катализатора концентрация реагента равна C_0 :

$$\text{при } r = R_0: C = C_0. \quad (4.59)$$

Для формулировки второго условия будем рассуждать следующим образом. Величина потока через плоскость симметрии равна $-D_{эф}S(dC/dr)_{r=0}$. Положим, что градиент концентраций не равен ну-

лю, например, $dC/dr > 0$, как показано на нижней части рис. 4.26 нижней штриховой линией. Это означает, что к плоскости симметрии справа подходит некоторый поток. Из условия симметрии следует, что и слева к плоскости симметрии подходит такой же поток (показано на рисунке стрелками). Но так как ни справа, ни слева не выходит ни одного потока, это предположение становится неверным. Аналогичный вывод получим, допуская $dC/dr < 0$ (верхняя штриховая линия): из плоскости симметрии будут выходить влево и вправо два потока, при отсутствии входящих. Физически оправданным будет лишь условие отсутствия потока, проходящего через плоскость симметрии, т.е. $-D_{эф} S dC/dr = 0$. Из этого и следует второе граничное условие как условие симметрии:

$$\text{при } r = 0 \quad dC/dr = 0. \quad (4.60)$$

Дифференциальные уравнения с необходимым числом граничных условий называют замкнутой системой уравнений.

Качественный анализ процесса в пористом зерне катализатора проведем для реакции первого порядка: $W(C) = -kC$. Введем безразмерный радиус $\rho = r/R_0$ ($r = \rho R_0$) и относительную концентрацию $y = C/C_0$ ($C = yC_0$). Уравнение (4.58) и условия (4.59) и (4.60) преобразуем к виду:

$$d^2y/d\rho^2 = \varphi^2 y; \quad (4.61)$$

$$dy/d\rho|_0 = y'(0) = 0; \quad y(1) = 1. \quad (4.62)$$

В уравнении (4.61) условия процесса сгруппированы в безразмерный параметр

$$\varphi = R_0 \sqrt{k / D_{эф}}. \quad (4.63)$$

Решение такой задачи впервые было сделано известными российским и американским учеными Я.Б. Зельдовичем и Е. Тиле, вследствие чего параметр φ называют модулем Зельдовича-Тиле.

Выражение (4.61) — линейное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами типа

$$ay'' + by' + cy = 0,$$

где y'' и y' — вторая и первая производные y по r .

Его общее решение

$$y = Ae^{\mu_1 \rho} + Be^{\mu_2 \rho},$$

где A, B — константы интегрирования; μ_1, μ_2 — корни характеристического уравнения $a\mu^2 + b\mu + c = 0$.

Для уравнения (4.61) $\mu_{1,2} = \pm\varphi$ и общее решение

$$y = Ae^{\varphi\rho} + Be^{-\varphi\rho}.$$

Определим A и B из граничных условий (4.62). Первое из них

$$y'(0) = A\varphi e^{\varphi\rho} - B\varphi e^{-\varphi\rho}|_{\rho=0} = A\varphi - B\varphi = 0,$$

откуда $A = B$. Второе условие из (4.62) с учетом полученного $A = B$:

$$y(1) = Ae^{\varphi\rho} + Be^{-\varphi\rho}|_{\rho=1} = Ae^{\varphi} + Be^{-\varphi} = A(e^{\varphi} + e^{-\varphi}) = 1,$$

откуда $A = 1/(e^{\varphi} + e^{-\varphi})$. Итак, получаем решение всей задачи (4.61)–(4.62) – распределение концентрации по глубине зерна

$$y = \frac{e^{\varphi\rho} + e^{-\varphi\rho}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}. \quad (4.64)$$

Зависимость $y(\rho)$ будет иметь вид сплошной линии, как показано на нижней части рис. 4.26. Наблюдаемая скорость превращения есть среднеинтегральная по пластинке:

$$W_H = \frac{1}{R_0 S} \int_0^{R_0} W[C(r)] S dr = -\frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} kC(r) dr,$$

Переходя к безразмерным переменным y и ρ и, используя выражение (4.64), получим

$$W_H = -kC_0 \int_0^1 y(\rho) d\rho = -\frac{kC_0}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}} \int_0^1 (e^{\varphi\rho} + e^{-\varphi\rho}) d\rho = -\frac{kC_0}{\varphi} \frac{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}{e^{\varphi} + e^{-\varphi}}. \quad (4.65)$$

Далее используем гиперболические функции – синус, косинус, тангенс, соответственно

$$\operatorname{sh}\varphi = (e^{\varphi} - e^{-\varphi})/2; \quad \operatorname{ch}\varphi = (e^{\varphi} + e^{-\varphi})/2; \quad \operatorname{th}\varphi = \operatorname{sh}\varphi/\operatorname{ch}\varphi. \quad (4.66)$$

Дифференцирование и интегрирование полученных функций подобно операциям с соответствующими тригонометрическими функциями. Выражение (4.65) приводится к виду

$$W_H = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{\text{эф}}} \cdot \operatorname{th}\varphi \cdot C_0.$$

Наблюдаемая скорость превращения сохраняет первый порядок по концентрации, и часть выражения перед C_0 назовем наблюдаемой константой скорости

$$K_n = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{эф}} \operatorname{th}\varphi. \quad (4.67)$$

Вызванное превращением компонента уменьшение его концентрации в глубь зерна катализатора объясняет меньшую величину W_n по сравнению со скоростью, протекающей при исходной концентрации C_0 . Соотношение этих скоростей также является характеристикой процесса.

Отношение наблюдаемой скорости превращения W_n в зерне катализатора к скорости процесса, протекающего на его поверхности $W(C_0)$, называется *степенью использования внутренней поверхности* η :

$$\eta = \frac{W_n}{W(C_0)} = -\frac{\sqrt{kD_{эф}}}{R_0} \frac{\operatorname{th}\varphi \cdot C_0}{-kC_0} = \frac{\operatorname{th}\varphi}{\varphi}. \quad (4.68)$$

Эта величина характеризует эффект от влияния процессов переноса в пористом зерне на скорость превращения в нем и зависит только от одного параметра φ . Зависимость $\eta(\varphi)$ приведена на рис. 4.27.

Анализ процесса в пористом зерне катализатора. Режимы процесса. Рассмотрим условия малого значения параметра φ . Из выражения (4.64) следует, что $\varphi \rightarrow 0$ при $\rho = 0$ и тогда $y(0) \approx 1$, т.е. концентрация в центре пластинки будет почти такая же, как на поверхности. Соответствующее этому распределение концентрации показано на рис. 4.28 линией I. Действительно, такое малое значение возможно,

Рис. 4.27. Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора η от параметра φ ; штриховыми линиями указаны примерные границы режимов: I — кинетического; II — переходного; III — внутридиффузионного

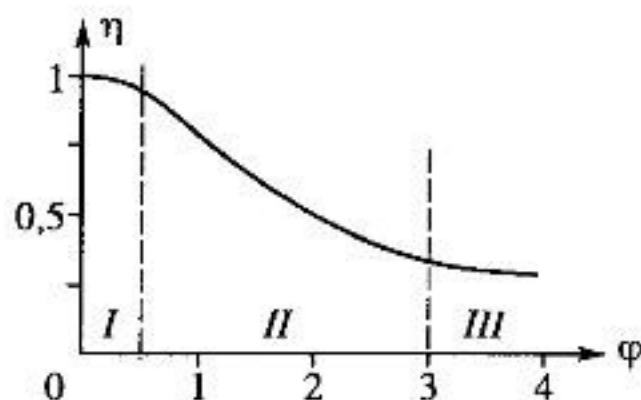
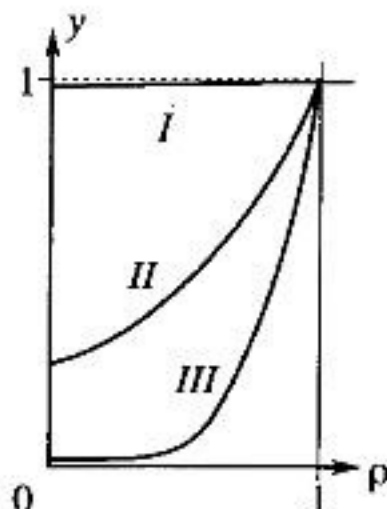


Рис. 4.28. Распределение относительной концентрации y по толщине зерна катализатора ρ в кинетическом (I), переходном (II) и внутридиффузионном (III) режимах



если пластинка очень тонкая [в уравнении (4.63) R_0 мало]. Реагенты легко достигают ее середины, и их концентрация мало меняется по глубине зерна. Это означает, что реакция внутри зерна протекает при концентрации близкой к поверхностной C_0 . В таком случае W_n близка к $W(C_0)$ и $\eta = 1$. Аналогичный результат можно получить, анализируя выражения (4.68) и (4.66): при $\phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$. Соблюдение условия $y(0) = 1$ соответствует максимальной движущей силы реакции, откуда по определению следует: лимитирующая стадия — реакция, *режим — кинетический*. Если считать, что η отличается от единицы не более чем на 10% (принятая точность кинетических измерений), то область кинетического режима будет находиться при значениях $\phi < 0,5$ (рис. 4.27).

Если ϕ велико (толстая пластинка), то реагентам трудно достигать середины пластинки. Из выражения (4.64) получим, что при больших ϕ в центре зерна $y(0) = 0$. Такому распределению концентрации отвечает линия III на рис. 4.28.

Таким образом, процесс переноса вызван максимальной движущей силой, лимитирующая стадия — диффузия, *режим — внутридиффузионный*. Реакция протекает вблизи поверхности зерна катализатора.

При большом значении ϕ , $\tanh \phi = 1$ и

$$\eta = 1/\phi.$$

Внутридиффузионный режим соблюдается при $\phi > 3$ (область III на рис. 4.27).

Между кинетическим и внутридиффузионным режимами располагается переходная область (область II на рис. 4.27).

Влияние температуры на наблюдаемую скорость превращения определим из уравнения (4.67), в котором константа скорости реакции зависит от температуры: $k = k_0 \exp(-E/RT)$. По сравнению с ней можно принять, что $D_{эф}$ от температуры не зависит. На рис. 4.29, а представлена построенная в аррениусовских координатах « $\ln K_n - 1/T$ » зависимость $K_n(T)$. В области низких температур значения k и, следовательно, ϕ — малы, процесс протекает в кинетической области, и K_n совпадает с k (правая часть графика).

При высоких температурах величины k и, следовательно, ϕ имеют большие значения, процесс протекает во внутридиффузионной области. Из уравнения (4.67) получим

$$K_n = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 e^{-E/RT} D_{эф}} = -\frac{1}{R_0} \sqrt{k_0 D_{эф}} e^{-\frac{E}{2RT}}. \quad (4.69)$$

Наблюдаемая константа скорости K_n сохраняет экспоненциальную, аррениусовскую зависимость от температуры, но с энергией активации $E/2$, вдвое меньшей, чем у константы скорости реакции k (ле-

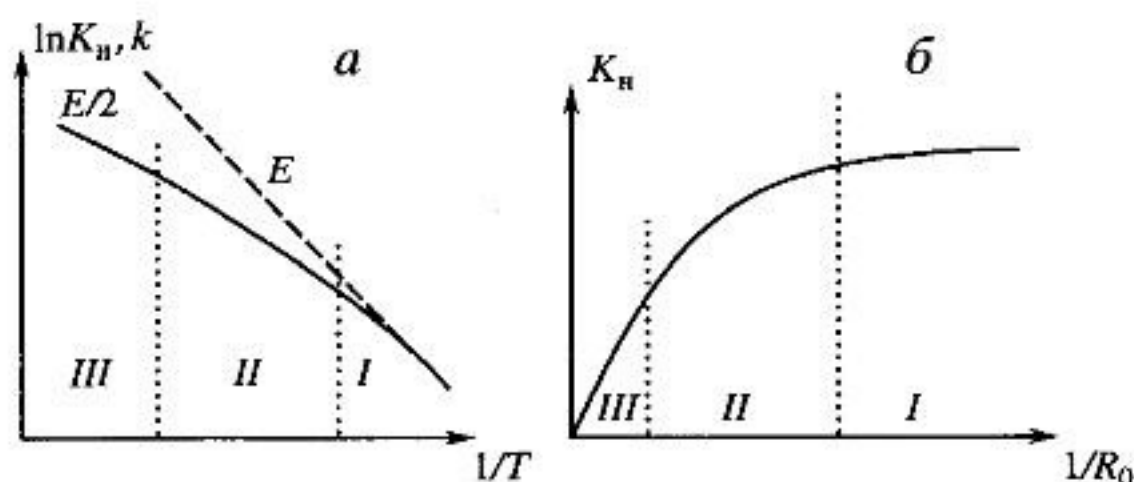


Рис. 4.29. Зависимость константы скорости реакции k (штриховая линия) и наблюдаемой константы скорости превращения K_n в пористом зерне катализатора от температуры T (а) и размера зерна катализатора R_0 (б); пунктиром указаны границы режимов: I — кинетического; II — переходного; III — внутридиффузионного

вая часть графика на рис. 4.29, а). Обратим внимание на то, что в диффузионном режиме свойства процесса (температурная зависимость K_n) не отвечает свойству лимитирующей стадии ($D_{эф}$ не зависит от температуры). Это подтверждает ранее высказанное замечание об ограниченном использовании определения лимитирующей стадии как определяющей (разд. 4.5.2).

Размер зерна. В кинетической области (малый размер зерна R_0) W_n , естественно, не зависит от R_0 . Во внутридиффузионной области (большое R_0), выражение (4.67) приобретает вид,

$$K_n = -\frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{эф}},$$

из которого следует, что K_n обратно пропорциональна R_0 . Это отражено в левой части графика, в диффузионной области, в представленной на рис. 4.29, б зависимости $K_n(1/R_0)$. По мере удаления от этой области сначала в переходную, а затем и в кинетическую, K_n все меньше и меньше зависит от R_0 .

Форма зерна. Выше был рассмотрен процесс, протекающий в плоском зерне катализатора. Но обычно зерна катализатора имеют форму цилиндра, кольца и др. Рассчитать процесс в зернах катализатора другой формы можно, следуя следующей логической цепочке. В кинетической области концентрация вещества внутри зерна катализатора равна поверхностной, $\eta = 1$, $W_n = W(C_0)$ и, естественно не зависит от формы зерна. В диффузионной области концентрация исходного компонента уже у поверхности зерна катализатора уменьшается почти до нуля, поэтому можно представить, что реакция сосредоточена в приповерхностном слое толщиной δ . Вполне допустимо, что δ не зависит

от формы и размера зерна катализатора. В таком представлении реакция протекает в объеме $S_3\delta$ при концентрации C_0 (S_3 — площадь поверхности зерна), и наблюдаемая скорость превращения (отнесенная к единице объема зерна V_3) будет равна

$$W_n = \frac{S_3\delta \cdot W(C_0)}{V_3}.$$

Из этого выражения следует, что в диффузионной области наблюдаемая скорость превращения зависит от отношения площади наружной поверхности и объема зерна катализатора. Введем *приведенный размер зерна* $R_{пр} = V_3/S_3$, и *приведенный параметр* $\varphi_{пр} = R_{пр}\sqrt{k/D_{эф}}$ или

$$\varphi_{пр} = \frac{V_3}{S_3} \sqrt{\frac{k}{D_{эф}}}. \quad (4.70)$$

Можно полагать, что в диффузионной области $\eta(\varphi_{пр})$ для зерен различной формы будут совпадать. Точные расчеты подтвердили это — на рис. 4.30 показано совпадение для процесса, протекающего в зерне катализатора в форме пластинки и шара в диффузионном ($\varphi_{пр} > 3$) и кинетическом ($\varphi_{пр} < 0,5$) режимах. В переходной области *II* эти зависимости $\eta_{ш}$ и $\eta_{пр}$, естественно, различаются, но не более, чем на 10%. Расчеты показали, что значение степеней использования внутренней поверхности зерен катализатора других форм практически не отличаются от рассмотренных выше. Таким образом, используя приведенный параметр $\varphi_{пр}$, по формуле (4.68) можно с достаточной точностью рассчитать степень использования внутренней поверхности зерна катализатора любой формы.

Интенсификация процесса. Температура благоприятно влияет на скорость превращения как в кинетическом [$\eta = 1$ и $W_n = W(C_0)$], так и во внутридиффузионном [см. уравнение (4.69)] режимах. Уменьшение размера зерна катализатора (дробление) позволяет увеличить скорость превращения в диффузионном и переходном режимах, вплоть до перехода процесса в кинетический режим.

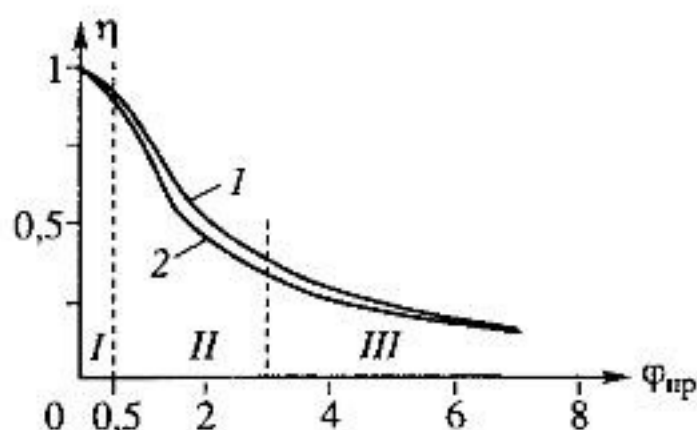


Рис. 4.30. Зависимость степени использования внутренней поверхности η катализатора в форме пластинки (1) и шара (2) от приведенного параметра $\varphi_{пр}$; штриховыми линиями указаны примерные границы режимов: *I* — кинетического; *II* — переходного; *III* — внутридиффузионного

4.6.3. Непористое зерно катализатора

Не все катализаторы имеют пористую структуру. Если реакция протекает быстро, то развивать внутреннюю поверхность не имеет смысла. Например, окисление аммиака проходит на платиновом катализаторе в виде проволоки, сплетенной в сетку. Несколько слоев сетки достаточно для полного окисления. Реакция протекает на внешней поверхности непористого катализатора, для чего взаимодействующие компоненты должны проникнуть через пограничный слой к поверхности твердого тела-катализатора из обтекающего его газового потока. Схема данного процесса аналогична схеме процесса, протекающего в системе «газ—твердое (полностью реагирующее)», модель «сжимающаяся сфера» (см. разд. 4.5.2), за одним исключением: твердое тело не превращается в продукт реакции, не изменяется в процессе, т.е. этап III исключен. Для определения основных закономерностей рассматриваемого процесса достаточно воспользоваться описанием превращения компонента только для газовой фазы в гетерогенном процессе «газ—твердое»:

Математическая модель процесса [см. уравнение (4.11)]:

$$-\beta(C_0 - C_n) = W(C_n); \quad (4.71)$$

концентрация у поверхности зерна для реакции первого порядка [см. уравнение (4.12)]:

$$C_n = C_0 / (1 + k/\beta); \quad (4.72)$$

наблюдаемая скорость превращения:

$$W_n = -kC_0 / (1 + k/\beta). \quad (4.73)$$

Влияние условий процесса (концентрация, температура, скорость потока), режимы и лимитирующие стадии — такие же, как для процесса «сжимающаяся сфера» (рис. 4.17).

4.6.4. О подобии математических моделей разных химических процессов

Рассматривая математическое моделирование гетерогенных процессов, протекающих в системе «газ—полностью реагирующее твердое» и на непористом зерне катализатора (разд. 4.6.3), можно обратить внимание на один момент. Несмотря на различие в механизмах протекания (в первом случае реагируют газообразный и твердый компоненты, во втором дальнейшее превращение претерпевают только газообразные компоненты, попадая на поверхность твердого катали-

затора), для описания процесса используются одинаковые математические модели взаимодействия газа с твердой поверхностью [ср. уравнения (4.71)–(4.73), (4.12)–(4.14)], т.к. стадии взаимодействия газообразного компонента с поверхностью твердой частицы в обоих процессах одинаковые.

Тем самым, исследуя уравнения, например (4.71) и (4.73), можно изучить свойства разных по природе процессов. Эта особенность математического моделирования характерна для химических процессов, и такая «универсальность» будет встречаться при дальнейшем изложении материала.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что такое катализ и катализатор? В чем состоит механизм действия катализатора?
2. Как влияет катализатор на равновесие в химической реакции? Объясните.
3. Расскажите о роли катализатора в химическом процессе. Приведите примеры промышленных каталитических процессов.
4. Проведите классификацию каталитических процессов.
5. Нарисуйте схему протекания гетерогенно-каталитического процесса и перечислите его основные стадии.
6. Обоснуйте и постройте математическую модель процесса в пористом плоском зерне катализатора. Объясните граничные условия полученного уравнения модели процесса.
7. Из полученной математической модели процесса в пористом плоском зерне катализатора получите распределение относительной концентрации в зерне и наблюдаемую скорость превращения.
8. Что такое степень использования внутренней поверхности катализатора, от какого параметра и как она зависит?
9. Определите кинетическую, диффузионную и переходную области процесса в пористом плоском зерне катализатора и укажите для каждой из них признак лимитирующей стадии.
10. Нарисуйте схему и объясните структуру процесса на непористом зерне катализатора. Что общего у этого процесса с процессом «газ–твердое» и в чем их различие?
11. Как влияют на скорость гетерогенно-каталитического процесса концентрация, температура, размер зерен катализатора и скорость потока? Приведите ответы для процессов в пористом зерне и на непористом катализаторах и сопоставьте их.

4.7. ТЕПЛОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

До сих пор предметом рассмотрения являлись изотермические химические процессы, в которых температура во всем объеме их протекания одинакова. Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла, что может привести к изменению температуры в месте протекания реакции и, соответственно, изменению скорости превращения. Этот эффект проявляется в гетерогенном химическом процессе, в котором в результате переноса вещества к месту протекания реакции ее тепловой эффект приводит к возникновению градиента температуры и явлений переноса тепла в объеме процесса.

Далее рассмотрим случай наиболее значимого влияния тепловых явлений на протекание химического процесса.

4.7.1. Гетерогенный процесс на поверхности раздела фаз

Рассмотрим гетерогенные процессы, протекающие в системах «газ—полностью реагирующее твердое» (модель «сжимающаяся сфера») и на непористом зерне катализатора, имеющих разные механизмы и одинаковые стадии взаимодействия газообразного компонента с поверхностью твердой частицы.

Для этих процессов, рассмотренных в разделах 4.5.2 и 4.6.3, были получены математические модели (4.11) и (4.71).

Через пограничный слой у поверхности твердой частицы происходит не только массоперенос, но и отвод (подвод) теплоты, основные параметры которого: коэффициент теплопередачи между поверхностью зерна и потоком — α_3 ; скорость теплообмена $\alpha_3(T_n - T_0)$, где T_n , T_0 — температура на поверхности и в объеме соответственно. Скорость тепловыделения вследствие протекания реакции на поверхности равна $Q_p \kappa(C_n, T_n)$. В стационарном режиме:

$$\alpha_3(T_n - T_0) = Q_p \kappa(C_n, T_n). \quad (4.74)$$

Используя взаимосвязь скорости превращения вещества W и скорости реакции r , $W(C, T) = -\kappa(C, T)$, запишем уравнения (4.11) или (4.71) для взаимодействия вещества с поверхностью в таком виде:

$$\beta_3(C_0 - C_n) = \kappa(C_n, T_n). \quad (4.75)$$

Выражения (4.74) и (4.75) — математическая модель процесса, с учетом тепловыделения реакции. Разделив уравнение (4.74) на (4.75), получим соотношение между разогревом поверхности $(T_n - T_0)$ и превращением на ней исходного компонента $(C_0 - C_n)$:

$$\alpha_3(T_n - T_0) = Q_p \beta_3(C_0 - C_n), \quad (4.76)$$

где C_n , C_0 — концентрация исходного компонента на поверхности и в объеме соответственно.

Определим соотношение между коэффициентами β_3 и α_3 . Механизм массо- и теплообмена между поверхностью и потоком одинаковы — это молекулярный перенос через пограничный слой с помощью диффузии и теплопроводности, соответственно. Потому уравнения расчета β_3 и α_3 идентичны:

для массообмена [см. уравнение (4.7)]
для теплообмена

$$\begin{aligned} \text{Nu}_D &= A \text{Re}_D^n \text{Sc}^m; \\ \text{Nu}_T &= A \text{Re}_D^n \text{Pr}^m, \end{aligned}$$

где $\text{Nu}_D = \beta_3 d_3 / D$, $\text{Nu}_T = \alpha_3 d_3 / \lambda$ — диффузионный и тепловой критерии Нуссельта; $\text{Sc} = \nu / D$, $\text{Pr} = \nu c_p / \lambda$ — критерии Шмидта и Прандтля, причем первый называют также диффузионным критерием Прандтля; λ , c_p — теплопроводность и теплоемкость газа.

Коэффициенты A , n , m в обеих формулах одинаковы. Для газов критерии Sc и Pr близки друг к другу, поскольку близки значения температуропроводности $a = \lambda / c_p$ и коэффициента диффузии D . Приняв $\text{Pr} = \text{Sc}$, получим соотношение

$$\beta_3 = \alpha_3 / c_p.$$

Концентрацию вещества на поверхности зерна выразим через степень его превращения $x_n = (C_0 - C_n) / C_0$, или $C_0 - C_n = C_0 x_n$. Используя полученное соотношение β_3 и α_3 и определение x_n , уравнение (4.76) приведем к виду:

$$T_n - T_0 = \frac{Q_p C_0}{c_p} x_n. \quad (4.77)$$

Входящее в это уравнение Q_p — есть теплота, выделившаяся при превращении единицы количества исходного реагента, а произведение $Q_p C_0 = q_p$ — теплота, которая выделилась в единице количества реакционной смеси, содержащего C_0 этого реагента. Чтобы данную реакционную смесь нагреть на ΔT градусов, потребуется теплоты $q_T = \Delta T c_p$, причем если это количество теплоты пойдет только на ее нагрев (адиабатический процесс $q_p = q_T$), то смесь разогреется на $\Delta T = Q_p C_0 / c_p$. Эта величина в технологии называется *адиабатическим разогревом*:

$$\Delta T_{\text{ад}} = Q_p C_0 / c_p. \quad (4.78)$$

Адиабатический разогрев определяет изменение температуры реакционной смеси в ходе протекания реакции адиабатически до конца.

Величина $\Delta T_{\text{ад}}$ — важная характеристика химического процесса, которая будет неоднократно встречаться при его анализе. Характерная величина $\Delta T_{\text{ад}}$ для многих промышленных реакций несколько сотен градусов.

Подставив в уравнение (4.77) выражение для $\Delta T_{\text{ад}}$, получим:

$$T_{\text{п}} - T_0 = \Delta T_{\text{ад}} x_{\text{п}}. \quad (4.79)$$

Это уравнение показывает изменение температуры поверхности твердой частицы, равное адиабатическому разогреву при установившейся степени превращения вещества на поверхности $x_{\text{п}}$. Если протекает эндотермическая реакция ($Q_p < 0$), температура поверхности $T_{\text{п}}$ будет, естественно, меньше температуры реакционной смеси, т.е. $T_{\text{п}} - T_0 < 0$.

4.7.2. Критические тепловые явления в гетерогенном процессе

Неоднозначность стационарных режимов. Уравнение (4.79) используется для установления связи температуры поверхности со степенью превращения, однако для определения их значения необходимо найти совместное решение уравнений (4.75) и (4.76). Допустим протекает реакция первого порядка: $\kappa(C, T) = k(T)C$. Используя выражение для степени превращения на поверхности $x_{\text{п}} = (C_0 - C_{\text{п}})/C_0$, связь коэффициентов массо- и теплообмена $\beta_3 = \alpha_3/c_p$ и определение адиабатического разогрева $\Delta T_{\text{ад}} = Q_p C_0/c_p$, преобразуем уравнения (4.75) и (4.76) к виду:

$$x_{\text{п}} = (k/\beta_3) (1 - x_{\text{п}}); \quad T_{\text{п}} - T_0 = \Delta T_{\text{ад}} (k/\beta_3) (1 - x_{\text{п}}).$$

Из первого уравнения этой системы получим $x_{\text{п}} = 1/(1 + k/\beta_3)$ и подставим во второе:

$$\underbrace{T_{\text{п}} - T_0}_{q_{\text{т}}} = \underbrace{\Delta T_{\text{ад}} \frac{k/\beta_3}{1 + k/\beta_3}}_{q_{\text{р}}}. \quad (4.80)$$

Экспоненциальная зависимость $k(T_{\text{п}}) = k_0 \exp(-E/RT_{\text{п}})$ не позволяет из уравнения (4.80) получить значение $T_{\text{п}}$ в явном виде. Используем графический метод решения уравнения.

Количество отводимой от поверхности теплоты равно $\alpha_3(T_{\text{п}} - T_0)$, и левая часть уравнения (4.80) представляет теплоотвод, который обозначим $q_{\text{т}}$. Соответственно, правая часть этого равенства отвечает тепловыделению на поверхности $q_{\text{р}}$. Пересечение кривых на графике, по-

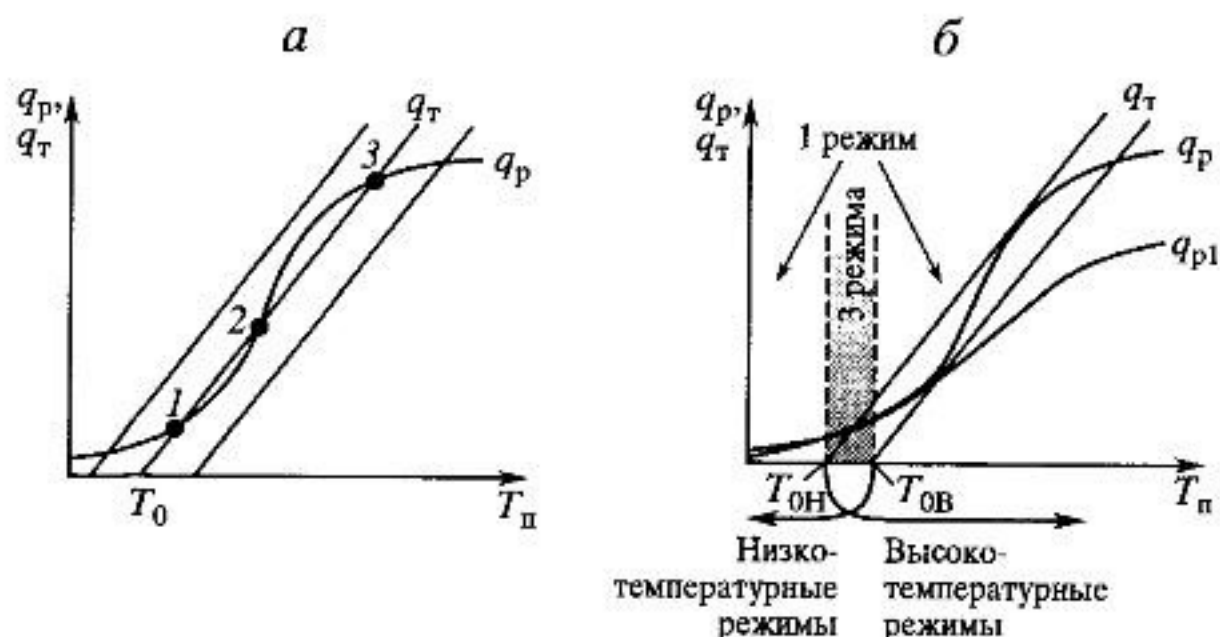


Рис. 4.31. Зависимости тепловыделения q_r и q_t от температуры на поверхности T_n для процесса взаимодействия газа с твердой частицей; точки пересечения 1, 2, 3 соответствуют разным стационарным режимам

строенном для зависимостей $q_t(T_n)$ и $q_r(T_n)$ (рис. 4.31, а), будет решением уравнения (4.80).

Зависимость $q_r(T_n)$ имеет вид s-образной кривой. При малых значениях температур, когда $k/\beta_3 \ll 1$, $q_r(T_n) \approx \Delta T_{ад} \cdot k(T_n)/\beta_3$, функция принимает вид, подобный экспоненциальной функции $k(T_n)$. При больших значениях температур, когда $k/\beta_3 \gg 1$, $q_r \approx \Delta T_{ад}$ и не зависит от T_n . Зависимость $q_t(T_n)$ — прямая линия. Из рис. 4.31, а видно, что в зависимости от значения T_0 возможно одно или три пересечения $q_t(T_n)$ с $q_r(T_n)$, т.е. одно или три решения уравнения (4.80). Наличие трех решений указывает на то, что при одних и тех же условиях процесса (температура потока T_0 и концентрация C_0 в нем, условия тепло- и массообмена) возможны один или три стационарных режима, т.е. существует *неоднозначность стационарных режимов*. Какой из них будет реализован, зависит от предыстории процесса. Если вначале твердая частица имеет температуру, близкую к температуре газа T_0 , то будет реализован низкотемпературный режим 1 на рис. 4.31, а. Температура и концентрация в потоке (T_0 и C_0) и на поверхности (T_n и C_n) близки друг к другу; режим — кинетический. Если вначале частица была разогрета, то установится высокотемпературный режим 3 с разогревом поверхности, близким к адиабатическому, т.е. $C_n \ll C_0$; режим — внешнедиффузионный.

Таким образом, можно выделить области существования стационарных режимов в рассматриваемом процессе (рис. 4.31, б). Низкотемпературные режимы существуют при $T_0 < T_{0H}$, высокотемпературные — при $T_0 > T_{0B}$. При $T_0 < T_{0B}$ и $T_0 > T_{0H}$ — стационарный режим единственный. Если T_0 лежит в интервале $T_{0B} < T_0 < T_{0H}$, то система будет находиться в одном из трех стационарных режимов.

Необходимо отметить, что при некоторых условиях процесса существует единственный режим при всех значениях T_0 . На рис. 4.31, б кривой q_{p1} показано изменение тепловыделения при уменьшении $\Delta T_{ад}$. Очевидно, что уравнение (4.80) будет всегда иметь один корень, т.е. при всех T_0 существует единственный стационарный режим.

Положительная обратная связь. Причина появления неоднозначности стационарных режимов заключается в следующем. Скорости взаимосвязанных стадий процесса (теповыделение при химическом превращении и межфазного теплообмена) зависят от температуры поверхности T_n , увеличение которой ускоряет и реакцию (константа скорости возрастает с температурой), и теплоотвод [движущая сила $(T_n - T_0)$ становится больше]. Уменьшение T_n подавляет скорости обеих стадий. В рассматриваемом процессе есть *положительная обратная связь* между тепловыми стадиями процесса: увеличение по какой-либо причине скорости тепловыделения и, следовательно, температуры поверхности T_n , приведет также к увеличению теплоотвода. Это влияние — нелинейное [*s*-образная зависимость тепловыделения от температуры $q_p(T_n)$]. Именно *положительная обратная связь между нелинейными стадиями процесса обуславливает возможность появления неоднозначности стационарных режимов*. Проявится ли это свойство, зависит от условий процесса, — выше были выделены области значений температур потока T_0 , в которых существуют 1 или 3 стационарных режима (рис. 4.31, б).

Влияние концентрации на поверхности C_n на скорость стадий различно: скорость реакции возрастает с концентрацией ($r \sim C^n$), а движущая сила $(C_0 - C_n)$ и скорость массообмена, наоборот, уменьшаются. Это — отрицательная обратная связь, не приводящая к неоднозначности стационарных режимов: в изотермическом процессе такое явление не было обнаружено.

Гистерезис стационарных режимов. Проследим изменение разогрева поверхности $(T_n - T_0)$ при постепенном повышении температуры потока T_0 и выделим ряд последовательных стационарных режимов, определенных из пересечений серии прямых q_r для разных T_0 с кривой тепловыделения q_p (рис. 4.32, а). Постепенное повышение T_0 приводит к постепенному увеличению T_n ; соответствующие этим значениям режимы отмечены точками на рис. 4.32, а и кривой *I* на рис. 4.32, б. По достижении T_0 значения T_{0H} , низкотемпературные режимы перестают существовать (последний режим обозначен «1'») и происходит скачок в область высокотемпературных режимов, начиная с состояния «3'». Температура T_{0H} будет границей существования низкотемпературных режимов. Это — «температура зажигания». Дальнейшее повышение T_0 будет мало влиять на разогрев поверхности $(T_n - T_0)$, который по величине близок к адиабатическому разогреву $\Delta T_{ад}$. На рис. 4.32, б

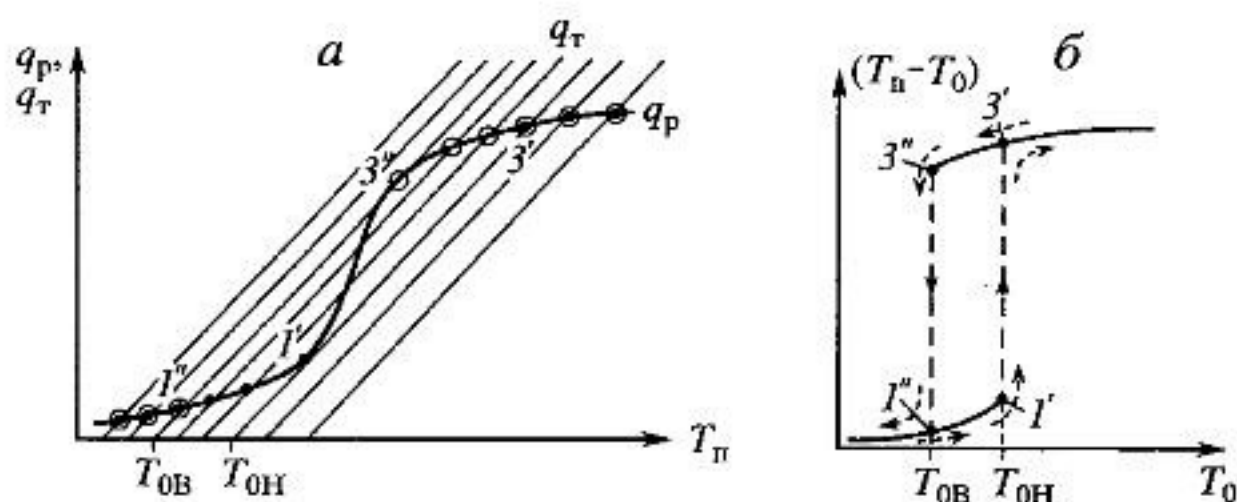


Рис. 4.32. К формулировке гистерезиса стационарных режимов

стрелками показано направление изменения $(T_p - T_0)$ с увеличением T_0 .

Теперь проследим за обратным движением по стрелкам с постепенным уменьшением T_0 , при котором стационарные режимы на рис. 4.32, а отмечены кружками. При достижении точки «3'» повторяется состояние системы в высокотемпературном режиме. Причем дальнейшее уменьшение T_0 также приведет к реализации высокотемпературных режимов вплоть до $T_{0В}$, после чего происходит переход скачком от состояния «3''» к состоянию «1''». $T_{0В}$ — граница существования высокотемпературных режимов и называется «температурой потухания». При дальнейшем движении в сторону понижения T_0 режимы будут совпадать с полученными при подъеме T_0 . Такой *гистерезис стационарных режимов* был получен и экспериментально.

Зажигание и потухание — *критические режимы* процесса.

Отметим, что при изменении условий процесса, например, температуры потока T_0 , реализовались только низкотемпературный и высокотемпературные режимы без среднетемпературного режима 2. Причина этого явления будет проанализирована в разделе 4.10.3 при изучении процесса в реакторе, в котором также может возникнуть неоднозначность стационарных режимов.

Практическое применение критических режимов. Осуществление условий, вызывающих зажигание процесса, можно с пользой использовать в производстве. Высокотемпературный, интенсивный режим проводится при небольшой температуре потока. Чтобы выйти на него, не разогревая, например, катализатор и поток реагентов, на короткое время повышают концентрацию реагента и после достижения необходимой температуры концентрацию возвращают к заданной.

Таким же образом осуществляют поджигание топлива (горение относится к процессу «газ–твердое»).

Но зажигание может привести к нежелательному самовозгоранию твердых горючих материалов. Особенно опасно это явление в процессах

с большим адиабатическим разогревом. Переход к высокотемпературному режиму приводит к резкому увеличению объема газа, что приведет к тепловому взрыву, последствия которого можно себе представить.

Использование критических режимов необходимо просчитать заранее. «Потухание» процесса также надо предвидеть в процессе. Например, окисление аммиака протекает на платиноидном катализаторе во внешнEDIффузионном режиме. Температура газа — около 470 К, катализатора — 1170 К, следовательно адиабатический разогрев ~700 градусов. Если, например, уменьшить концентрацию аммиака (уменьшить $\Delta T_{ад}$), то будет реализован низкотемпературный режим, и температура резко спадет. Но возврат к прежним условиям по концентрации аммиака не восстановит высокотемпературный режим. Для этого будет необходим предварительный разогрев катализатора и другие пусковые операции процесса.

Возможность осуществления критических явлений необходимо учитывать в технологических работах.

* * *

Основным результатом исследования химического процесса, протекающего в элементарном объеме, является скорость превращения компонентов реакционной смеси с учетом всех наблюдаемых в нем явлений. Для разных химических процессов были получены основные характеристики и рассмотрены особенности их протекания. Химический процесс многократно повторяется в объеме реакционной зоны, что позволяет перейти к рассмотрению процесса в химическом реакторе.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Постройте математическую модель процесса на поверхности раздела фаз («газ—твердое», каталитический процесс) с учетом теплового эффекта реакции и покажите связь концентрации (степени превращения) и температуры поверхности.
2. Как можно графически определить температуру поверхности в гетерогенном процессе?
3. Что такое неоднозначность стационарного режима?
4. Проявляется ли неоднозначность стационарного режима в эндотермическом процессе?
5. Объясните явления «зажигания» и «потухания» процесса на поверхности раздела фаз.
6. Какое значение имеют критические явления в химической технологии. Приведите примеры.



4.8. ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

4.8.1. Математическая модель процесса в химическом реакторе

Согласно общей схеме построения математической модели в химическом реакторе (рис. 4.6) перейдем к рассмотрению процесса в реакционной зоне. Представим последовательность этапов построения модели процесса следующим образом.

1. Выяснить макроструктуру потока в реакционной зоне. Данный этап — сугубо творческий, требующий единения прецизионных измерений и интеллекта. Для этого необходимо рассмотреть простейшие структуры потока, чтобы получить первоначальные представления о процессе в химическом реакторе.

2. Выделить элементарный объем, многократно повторяющийся в реакционной зоне, в котором протекает химический процесс, закономерности протекания в котором не зависят от масштаба, а условия для процесса в нем создаются потоками в масштабе реактора.

3. Для элементарного объема получить наблюдаемую скорость превращения $W_p(C, T)$, что было рассмотрено в предыдущих разделах. Для первоначальных представлений о процессе в реакторе принимаем, что $W_p(C, T)$ имеет вид (структуру) кинетической модели.

4. Установить явления переноса между элементарными объемами, создающие условия для протекающего в них процесса и определяющие взаимодействие таких элементов. Совокупность явлений переноса вместе с химическим превращением позволяет представить схему процесса в целом, включая существенные для построения модели составляющие. Будем полагать, что модель предскажет распределение концентраций реагентов и температуры и, следовательно, позволит определить превращение исходных веществ в продукты.

5. Исходя из представлений о структуре и схеме процесса, построить математическую модель, которая в самом общем виде выглядит следующим образом:

$$dN/dt = \sum N_{\text{вх}} + \sum N_{\text{ист}}; \quad (4.81)$$

$$dq/dt = \sum Q_{\text{вх}} + \sum Q_{\text{ист}}. \quad (4.82)$$

Здесь dN/dt и dq/dt — накопление вещества и теплоты в выделенном элементарном объеме; $N_{\text{вх}}$, $Q_{\text{вх}}$ — материальные и тепловые потоки, входящие в выделенный объем (покидающие объем потоки имеют отрицательное значение); входящие потоки могут быть как конвективные (вызванные перемещением реагентов), так и диффузионные (вследствие возникновения градиентов концентраций и температу-

ры); $N_{\text{ист}}$, $Q_{\text{ист}}$ — источники вещества и теплоты внутри выделенного объема. Источником вещества является химическая реакция, источником теплоты — химическая реакция и фазовые превращения.

Уравнения вида (4.81) составляются для всех участвующих в процессе веществ, хотя практически в расчетах допустимо использовать их меньшее число, учитывая сохранение общей массы веществ и стехиометрические соотношения между реагирующими веществами.

Для многофазных процессов уравнения (4.81) и (4.82) составляют для каждой фазы.

6. Дополнить начальными и граничными условиями уравнения (4.81) и (4.82), чтобы они имели определенное решение или, как говорят, были замкнуты. Последние строятся на основе условий осуществления процесса в реакторе и поведения потоков на границах изучаемой области — реакционной зоны.

Реализацию такого последовательного решения рассмотрим при построении математических моделей процессов в реакторах, представленных на рис. 4.1.

Периодический процесс в реакторе 1 на рис. 4.1. Все компоненты загружают одновременно. Реакция протекает при интенсивном перемешивании, так что можно считать, что концентрация и температура по объему v_p реакционной зоны (далее реактора) в каждый момент времени одинаковые. В течение процесса возможен теплообмен с теплоносителем, имеющим температуру T_x . Площадь поверхности теплообмена обозначим F_T , а коэффициент теплопередачи — K_T . Схема процесса в таком реакторе представлена на рис. 4.33, а.

Процесс — нестационарный. В реакторе нет входящих и выходящих потоков и $\sum N_{\text{вх}} = 0$. Источником i -го вещества является химическое превращение: $\sum N_{\text{ист},i} = W_i(C, T)v_p$. Уравнение (4.81) будет выглядеть следующим образом (для i -го вещества):

$$dN_i/dt = W_i(C, T)v_p.$$

Количество вещества в реакторе $N_i = v_p C_i$, и предыдущее уравнение

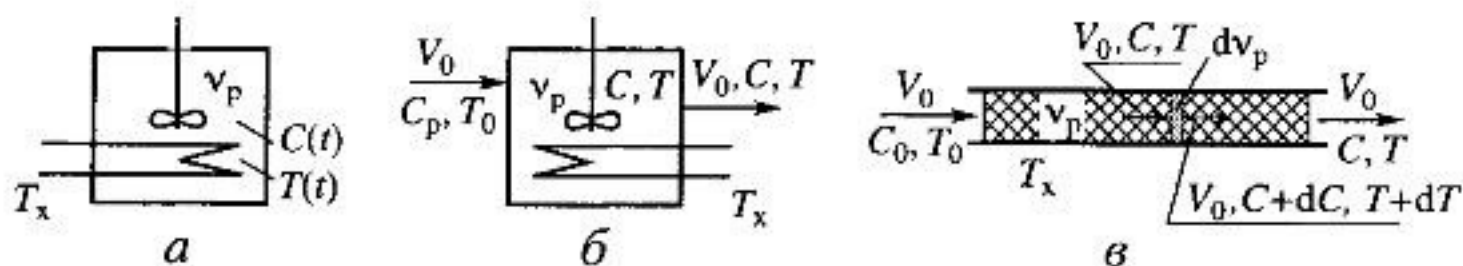


Рис. 4.33. Схемы реакторов:

а — в режиме идеального смешения периодическом (ИС-п); б — в режиме идеального смешения проточном, или непрерывном, (ИС-н); в — идеального вытеснения (ИВ). Пояснения см. в тексте

принимает вид (в предположении, что объем реагирующей смеси, равный v_p , не меняется):

$$dC_i/dt = W_i(C, T). \quad (4.83)$$

Источник теплоты — тепловой эффект химического превращения [для единственной реакции $\sum Q_{\text{ист}} = Q_p r(C, T)v_p$] и теплообмен с теплоносителем $K_T F_T (T_x - T)$. Уравнение (4.82) примет вид

$$dq/dt = Q_p r(C, T)v_p + K_T F_T (T_x - T).$$

Изменение количества теплоты в реакторе dq связано с изменением температуры в нем: $dq = c_p v_p dT$ (принимая теплоемкость c_p неизменной). Определим удельную поверхность теплообмена, отнесенную к единице объема реактора, $F_{\text{уд}} = F_T/v_p$ и получим

$$dT/dt = Q_p r(C, T) - K_T F_{\text{уд}} (T - T_x). \quad (4.84)$$

Процесс начинается при концентрациях C_{j0} и температуре T_0 . Задаем для начала процесса начальные условия для уравнений (4.83) и (4.84):

$$C = C_{j0}, T = T_0 \text{ при } t = 0. \quad (4.85)$$

Такой процесс и описывающие его уравнения называют *режимом (моделью) идеального смешения периодическим — ИС-п*.

Процессы в реакторах типа 2, 3, 8 и в реакционной зоне реактора 12 на рис. 4.1. Схему процесса представим на рис. 4.33, б. Рассматриваем одну из фаз, интенсивно перемешиваемую. Реактор проточный, процесс протекает непрерывно в стационарном состоянии, т.е. $dN_i/dt = 0$ и $dq/dt = 0$. В единицу времени в реактор входит поток реагентов объемом V_0 , содержащий компоненты в количестве $V_0 C_{j0}$. Температура во входном потоке — T_0 . Принимаем, что объем реакционной смеси не меняется. Из реактора выходит поток V_0 с температурой T с содержанием каждого компонента — $V_0 C_i$. Очевидно, что концентрации C_i и температура T в выходном потоке такие же, как в реакторе. Источник веществ — химическое превращение, а элементарным объемом является вся интенсивно перемешиваемая реакционная зона, т.е. $N_{i,\text{ист}} = W_i(C, T)v_p$. Уравнение (4.81) принимает вид

$$0 = V_0 C_{j0} - V_0 C_i + W_i(C, T)v_p. \quad (4.86)$$

Определим отношение $v_p/V_0 = \tau$ — как *условное время реакции*, названное так из-за своей размерности: если размерности V_0 и v_p выражены $[м^3/\text{сек}]$ $[м^3]$ соответственно, то размерность τ — $[\text{сек}]$. Отметим, что τ не имеет физического смысла. По виду выражения τ похоже на определение среднего времени пребывания потока в объеме реактора, но обычно V_0 измеряют при нормальных условиях, а температура в ре-

акторе и объем реакционной смеси в нем отличаются от нормальных условий. Уравнение (4.86) преобразуется

$$(C_i - C_{i0})/\tau = W_i(C, T). \quad (4.87)$$

Источник теплоты в реакторе — химическое превращение $Q_p r(C, T) v_p$ и теплообмен $K_T F_T (T_x - T)$. Полагаем, что теплоемкость c_p реакционной смеси не меняется в процессе. Уравнение (4.82) будет выглядеть следующим образом:

$$0 = V_0 c_p T_0 - V_0 c_p T + Q_p r(C, T) v_p + K_T F_T (T_x - T).$$

Используя определение условного времени реакции и удельной поверхности теплообмена $F_{уд} = F_T/v_p$, получаем

$$c_p (T - T_0)/\tau = Q_p r(C, T) - K_T F_{уд} (T - T_x). \quad (4.88)$$

Начальные условия — концентрации C_{i0} и температура T_0 — входят в уравнения (4.87), (4.88). Такой процесс и описывающие его уравнения называют *режимом (моделью) идеального смешения непрерывным — ИС-н*.

Процессы в реакторах 4–7, 9–11 на рис. 4.1 протекают непрерывно. Рассматриваем режим течения потока через реактор без перемешивания. Профиль скорости по сечению потока принимаем плоским. Это возможно допустить, т.к. во многих реакторах масштаб отклонения много меньше масштаба реакционной зоны. Такой режим потока называют поршневым, или идеального вытеснения. Реактор представим в виде трубки сечением S , через который проходит поток реакционной смеси величиной V_0 (рис. 4.33, в), по мере прохождения которого изменяются концентрации компонентов C_i и, в общем случае, температура потока T вследствие химических превращений. Одновременно с протеканием реакции возможен теплообмен с теплоносителем через стенку. Элементарный объем в этом случае (выделен на рис. 4.33, в) — участок длиной dl и объемом $dv_p = Sdl$. В него с потоком входит компонент i в одном количестве $V_0 C_i$, а выходит в другом: $V_0 (C_i + dC_i)$. Источник вещества в выделенном объеме — химическое превращение $\sum N_{ист,i} = W_i(C, T) dv_p$. Процесс протекает стационарно ($dN_i/dt = 0$), объем реакционной смеси не меняется и уравнение (4.81) принимает вид

$$0 = V_0 C_i - V_0 (C_i + dC_i) + W_i(C, T) dv_p.$$

Используя приведенное выше определение τ и, соответственно, $d\tau = dv_p/V_0$, запишем

$$dC_i/d\tau = W_i(C, T). \quad (4.89)$$

Скорость потока, рассчитанная на все сечение реактора при нормальных условиях $u = V_0/S$, объем реактора $v_p = lS$, и условное время реакции можно связать со скоростью потока: $\tau = v_p/V_0 = l/u$.

Тепловое уравнение (4.82) данного процесса: $dq/dt = 0$ – процесс стационарный; $V_0 c_p T$ – тепловой поток, входящий в элементарный объем, и $V_0 c_p (T + dT)$ – выходящий из него; $Q_p r(C, T) dv_p + K_T dF_T (T_x - T)$ – источники теплоты (реакция и теплообмен через боковую поверхность dF_T в выделенном объеме). Получаем

$$0 = V_0 c_p T - V_0 c_p (T + dT) + Q_p r(C, T) dv_p + K_T dF_T (T_x - T).$$

Определим $dF_T/dv_p = F_{уд}$ (для трубки диаметром $D_{тр}$ удельная поверхность теплообмена $F_{уд} = \pi D_{тр} l / (0,25\pi D_{тр}^2 l) = 4/D_{тр}$) и получим:

$$c_p dT/d\tau = Q_p r(C, T) - K_T F_{уд} (T - T_x). \quad (4.90)$$

Для замыкания двух дифференциальных уравнений (4.89) и (4.90) задаются начальные условия: концентрации C_0 и температура T_0 на входе в реактор:

$$C = C_0, T = T_0 \text{ при } t = 0. \quad (4.91)$$

Такой процесс и описывающие его уравнения называют **режимом (моделью) идеального вытеснения – ИВ**.

Далее подробно рассмотрим все три режима, описываемые уравнениями (4.83)–(4.85), (4.87), (4.88) и (4.89)–(4.91), изучение которых должно дать представление об общих свойствах процесса в реакторе. Такие модели иногда называют «идеальным реактором». Тем не менее, практика показывает, что они позволяют предсказывать показатели многих реальных промышленных реакторов. Процессы с «неидеальным» движением потоков в реакторе будут также проанализированы, но качественно, только для понимания влияния «неидеальности» на показатели процесса.

4.8.2. Классификация процессов в химическом реакторе и их математических моделей

Объект «химический реактор» как сложный по структуре и составу классифицируют по нескольким признакам. Остановимся на некоторых, позволяющих систематизировать изучение процесса в химическом реакторе в рамках данного учебного курса.

Условия протекания химических процессов в реакторе в целом зависят от организации движения реагентов (материальных потоков) и организации теплового режима (тепловых потоков) в реакторе.

По-разному будет сказываться на результатах процесса организация движения потоков через реактор: проточное движение – непрерывный процесс, непроточный реактор – периодический процесс.

Классификация химических реакторов

А. Организация материальных потоков

Поток в реакционной зоне: — вытеснения
— смешения
— неидеальный

Движение потоков через реактор: — проточный
— непроточный

Б. Организация тепловых потоков

Температурный режим процесса: — изотермический
— неизотермический

Тепловой режим реактора: — адиабатический
— с внешним теплообменом

Движение потока внутри реакционной зоны должно определять показатели процесса, ведь даже математические модели идеального смешения и вытеснения существенно различаются. В реальных условиях возможны отклонения от них — неидеальное движение потока.

На организацию теплового режима влияет *температурный режим процесса* и *тепловой режим реактора*. Первое определяет условия протекания процесса в реакционной зоне — при постоянной или переменной температуре. Тепловой режим реактора определяет расход теплоты реакции: теплота может затрачиваться на нагрев (охлаждение) только реакционной смеси (адиабатический режим) или также на теплообмен с посторонним теплоносителем.

Анализировать процесс, протекающий в химическом реакторе, начнем с рассмотрения изотермического режима. Несмотря на его «искусственность» (хотя в практике реализуется не редко), это важно для понимания многих свойств процесса в реакторе. При изучении неизотермического процесса в химическом реакторе будут получены ответы на вопросы: каким образом создается температурный режим протекания реакции, как управлять им, к каким особенностям процесса приводят взаимовлияние тепловых потоков в реакционной зоне и в реакторе.

Классификация математических моделей проводится по типу полученных уравнений. При построении математических моделей процесса в химическом реакторе были рассмотрены две структуры потока: идеального смешения и вытеснения. Учитывая еще два рассмотренных способа организации движения реагентов через реактор — проточ-

ная и непроточная схемы, — были выведены три математические модели:

$$\begin{array}{ccc} \text{ИС-п} & \text{ИС-н} & \text{ИВ} \\ dC/dt = W(C) & (C - C_0)/\tau = W(C) & dC/d\tau = W(C) \quad (4.92) \\ (a) & (б) & (в) \end{array}$$

(здесь выписаны уравнения только для одного компонента).

Количество проводимых процессов в реакторах значительно больше числа описывающих их математических моделей. Это позволяет находить общие свойства в различных типах реакторов, проводить обобщение. Вначале свойства процесса в реакторе изучают с помощью их математических моделей, т.е. изучают свойства уравнений, перенося их затем на свойства реактора. Если внимательно посмотреть на уравнения (4.92), то становится очевидным математическое подобие уравнений в реакторах идеального смешения периодическом (а) и идеального вытеснения (в). Естественно, что свойства этих моделей (уравнений) также одинаковы. На самом деле описываемые ими процессы принципиально различны — периодический нестационарный и непрерывный стационарный. Различие свойств процессов в реакторах на основе одинаковых свойств их моделей будет проявляться при интерпретации свойств модели на свойства процесса.

Таким образом, многообразие рассматриваемых химических реакторов сводится к изучению весьма ограниченного числа математических моделей [в данном случае только двух — дифференциального уравнения (4.92, а) или (4.92, в) и алгебраического (4.92, б)].

4.8.3. Анализ процесса в химическом реакторе

Анализ процесса в химическом реакторе — исследование влияния условий процесса и характеристик (свойств) его составляющих на показатели работы реактора, а также выявление особенностей процесса и режима.

Условия процесса — состав исходной реакционной смеси (исходные концентрации реагентов C_{j0}), объем поступающего потока (нагрузка на реактор V_0), температуры входного потока T_0 , хладагента T_x (для процессов с теплоотводом) или в реакторе (для изотермического процесса — T).

$\bar{C}_0, \bar{C}_1, \dots, \bar{C}_n, \bar{C}_m, \bar{C}_p, \bar{C}_q, \bar{C}_r, \bar{C}_s, \bar{C}_t, \bar{C}_u, \bar{C}_v, \bar{C}_w, \bar{C}_x, \bar{C}_y, \bar{C}_z, \bar{C}_\alpha, \bar{C}_\beta, \bar{C}_\gamma, \bar{C}_\delta, \bar{C}_\epsilon, \bar{C}_\zeta, \bar{C}_\eta, \bar{C}_\theta, \bar{C}_\iota, \bar{C}_\kappa, \bar{C}_\lambda, \bar{C}_\mu, \bar{C}_\nu, \bar{C}_\xi, \bar{C}_\omicron, \bar{C}_\pi, \bar{C}_\rho, \bar{C}_\sigma, \bar{C}_\tau, \bar{C}_\upsilon, \bar{C}_\phi, \bar{C}_\chi, \bar{C}_\psi, \bar{C}_\omega, \bar{C}_\delta, \bar{C}_\epsilon, \bar{C}_\zeta, \bar{C}_\eta, \bar{C}_\theta, \bar{C}_\iota, \bar{C}_\kappa, \bar{C}_\lambda, \bar{C}_\mu, \bar{C}_\nu, \bar{C}_\xi, \bar{C}_\omicron, \bar{C}_\pi, \bar{C}_\rho, \bar{C}_\sigma, \bar{C}_\tau, \bar{C}_\upsilon, \bar{C}_\phi, \bar{C}_\chi, \bar{C}_\psi, \bar{C}_\omega$ — характеристики химического процесса: схема превращения и тип реакций (вид кинетических уравнений), энергия активации, тепловой эффект; для неизотермических процессов — параметры теплоотвода (коэффициенты теплопере-

дачи, величина поверхности теплообмена, теплофизические свойства потока).

Показатели процесса — степень превращения x , селективность S , выход продукта E , а также профили концентраций, степени превращения и температуры в реакторе, их изменение во времени. Зная эти показатели, можно далее определять и другие: конструктивные параметры реактора, энергетические затраты, экономические показатели и др.

Особенности процесса и режима — влияние условий и свойств процесса на его показатели; управление процессом (изменение условий и свойств для достижения желаемых показателей); критические режимы (например, их существование, неустойчивость).

Анализ процесса в химическом реакторе осуществляется с использованием метода математического моделирования. Один из вариантов последовательности проводимого анализа представлен ниже.

1. Обоснование и построение математической модели процесса. Как было показано выше, одна математическая модель может описывать процесс в различных реакторах.

2. Преобразование уравнений математической модели к виду, удобному для дальнейшего исследования.

3. Решение уравнений математической модели для получения зависимостей, подлежащих анализу. При дальнейшем исследовании в учебнике будут использоваться модели, для которых возможно получить аналитическое решение. Это позволяет провести их качественный анализ, выявить основные свойства уравнений. В ряде случаев такой анализ удобней проводить, используя графические методы решения уравнений, в отличие от численных методов, которые в излагаемом материале практически не используются (это задача специального курса вычислительной математики), хотя в практике исследований численный эксперимент широко используется.

4. Представление результатов решения уравнений, в основном, в графическом виде как наиболее удобном для общего анализа.

5. Интерпретация результатов решения уравнений на процесс в исследуемом реакторе, т.е. перенос полученных зависимостей между переменными уравнений (они обозначаются t , C , T , x и т.д.) на состояние процесса в реакторе (распределение концентрации, температуры по объему и их изменение во времени).

6. Собственно анализ модели и процесса: выявление свойств математической модели на основе поведения (изменения) решения при изменении параметров уравнений и перенос свойств модели на процесс в реакторе.

7. Сопоставление процессов в реакторах различного типа.

8. Выявление особенностей уравнений математической модели и, следовательно, особенностей режима.

Анализ процессов в химическом реакторе будем проводить по мере их усложнения, обусловленное увеличением числа явлений, имеющих место в процессе. Рассматривая вначале изотермические процессы, а затем — процессы с явлениями теплопереноса (неизотермические), будем опираться на полученные выше математические модели (или, как принято говорить, изучать процессы в рамках этих моделей).

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Каков общий подход к построению математической модели процесса в химическом реакторе? Напишите в общем виде балансовые уравнения процесса в реакторе.
2. Как выбирается элементарный объем, для которого составляются балансовые уравнения процесса в реакторе? Почему для емкостного реактора с мешалкой элементарный объем может совпадать с объемом всего реактора?
3. Откройте рис. 4.1 и выберите схему одного из реакторов и постройте математическую модель процесса в нем (не забудьте начальные условия!).
4. Что такое реактор идеального смешения и в чем проявляется его «идеальность»? Ответьте на эти же вопросы о реакторе идеального вытеснения.
5. Как Вы понимаете подобие математических моделей разных процессов («газ–твердое» и на непористом зерне катализатора, в трубчатом реакторе и непроточном емкостном, в реакторе барботажном и с псевдоожженным слоем, в газожидкостном насадочном реакторе и во вращающемся с твердым реагентом). Что дает такое подобие?
6. Какие признаки классификации химического процесса и химического реактора могут быть использованы при анализе процесса в химическом реакторе?

■ 4.9. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

4.9.1. Режимы идеального смешения периодический и идеального вытеснения

Процессы в реакторах, работающих в режимах идеального смешения периодическом (ИС-п) и идеального вытеснения (ИВ), описываются уравнениями

ИС-п $\frac{dC}{dt} = W(C);$ $C = C_0 \text{ при } t = 0,$	ИВ $\frac{dC}{d\tau} = W(C);$ $C = C_0 \text{ при } \tau = 0.$
--	--

Математически эти уравнения полностью идентичны, разница лишь в обозначении независимой переменной: t или τ . Физически эти переменные принципиально различны: t — астрономическое время, $\tau = l/u$ — переменная, пропорциональная линейной величине — длине реактора. Для анализа модели процессов данных реакторов будем использовать следующий вид уравнения:

$$dC/dt = W(C), \quad C = C_0 \text{ при } \tau = 0, \quad (4.93)$$

принимая $\tau \equiv \tau$, t в зависимости от процесса.

Рассмотрим протекание в реакторе реакций разного типа.

Простая необратимая реакция $A = B$. Скорость превращения $W(C)$ для реакции первого порядка

$$W(C) = -kC, \quad (4.94)$$

и математическая модель (4.93) принимает вид:

$$dC/d\tau = -kC, \quad C = C_0 \text{ при } \tau = 0. \quad (4.95)$$

Интегрируем это уравнение:

$$\int_{C_0}^C dC/C = k \int_0^\tau d\tau, \quad \text{или } \ln(C/C_0) = -k\tau.$$

Представим решение в виде двух зависимостей:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}; \quad C = C_0 e^{-k\tau}. \quad (4.96)$$

Если использовать определение степени превращения x и выразить через нее концентрацию $C = C_0(1 - x)$, то уравнение (4.95) примет вид

$$dx/d\tau = k(1 - x), \quad x = 0 \text{ при } \tau = 0$$

и его решение будет

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} \quad \text{и} \quad x = 1 - e^{-k\tau}. \quad (4.97)$$

Графическое представление $C(\tau)$ из уравнений (4.96) и $x(\tau)$ из уравнений (4.97) иллюстрирует рис. 4.34 ($n = 1$). Экспоненциально уменьшающаяся зависимость $C(\tau)$ и зеркальная ей $x(\tau)$ асимптотически приближаются при $\tau \rightarrow \infty$ к $C = 0$ или $x = 1$, соответственно, что отвечает тому, что в необратимой реакции исходное вещество постепенно расходуется до его полного превращения.

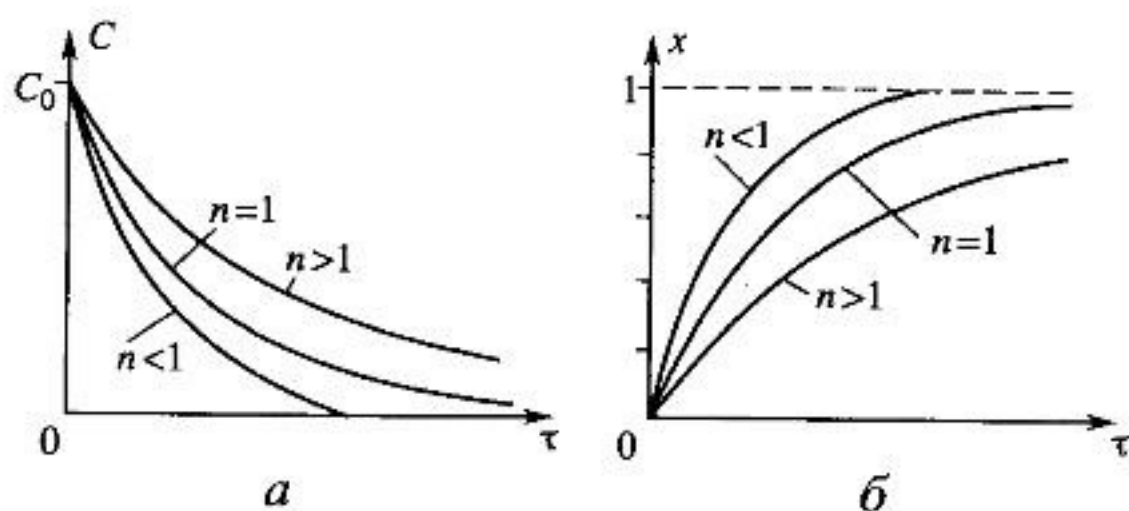


Рис. 4.34. Зависимости концентрации исходного вещества C (а) и степени превращения x (б) от τ для простых необратимых реакций разного порядка n в режимах ИВ (или ИС-п)

Интерпретация решения (4.96) уравнений математической модели (4.93) на процессы в режимах идеального смешения и вытеснения следующая.

В режиме ИС-п процесс протекает нестационарно, $\tau \equiv t$ и со временем t концентрация исходного вещества C уменьшается в соответствии с зависимостью (4.96) — рис. 4.35, а. Но в каждый момент времени $t_1, t_2, t_3, t_4 \dots$ концентрация во всех точках реактора одинакова. Если взять любое линейное измерение l внутри объема реактора, то зависимости $C(l)$ в разные моменты времени будут иметь вид, представленный на рис. 4.35, б — каждая из них есть $C(l) = \text{const}$ для разных t .

В режиме ИВ процесс протекает стационарно. Концентрация C меняется по длине реактора l , которая пропорциональна τ ($l = \tau u$), как показано на рис. 4.35, г. Но в каждом сечении l реактора $C(\tau) = \text{const}$ — рис. 4.35, в.

Таким образом, анализ зависимостей $C(\tau)$ или $x(\tau)$ показывает влияние условий процесса на изменение C и x во времени в режиме ИС-п и распределение C и x по длине реактора в режиме ИВ.

Влияние порядка реакции. Для реакции n -го порядка, скорость которой описывается выражением $W(C) = -kC^n$, уравнение (4.93) преобразуется к виду

$$dC/dt = -kC^n \text{ или } dx/dt = kC_0^{1-n}(1-x)^n. \quad (4.98)$$

После интегрирования получаем

$$\frac{1}{n-1}(C^{1-n} - C_0^{1-n}) = -k\tau; \quad \frac{1}{1-n}[1 - (1-x)^{1-n}] = kC_0^{1-n}\tau. \quad (4.99)$$

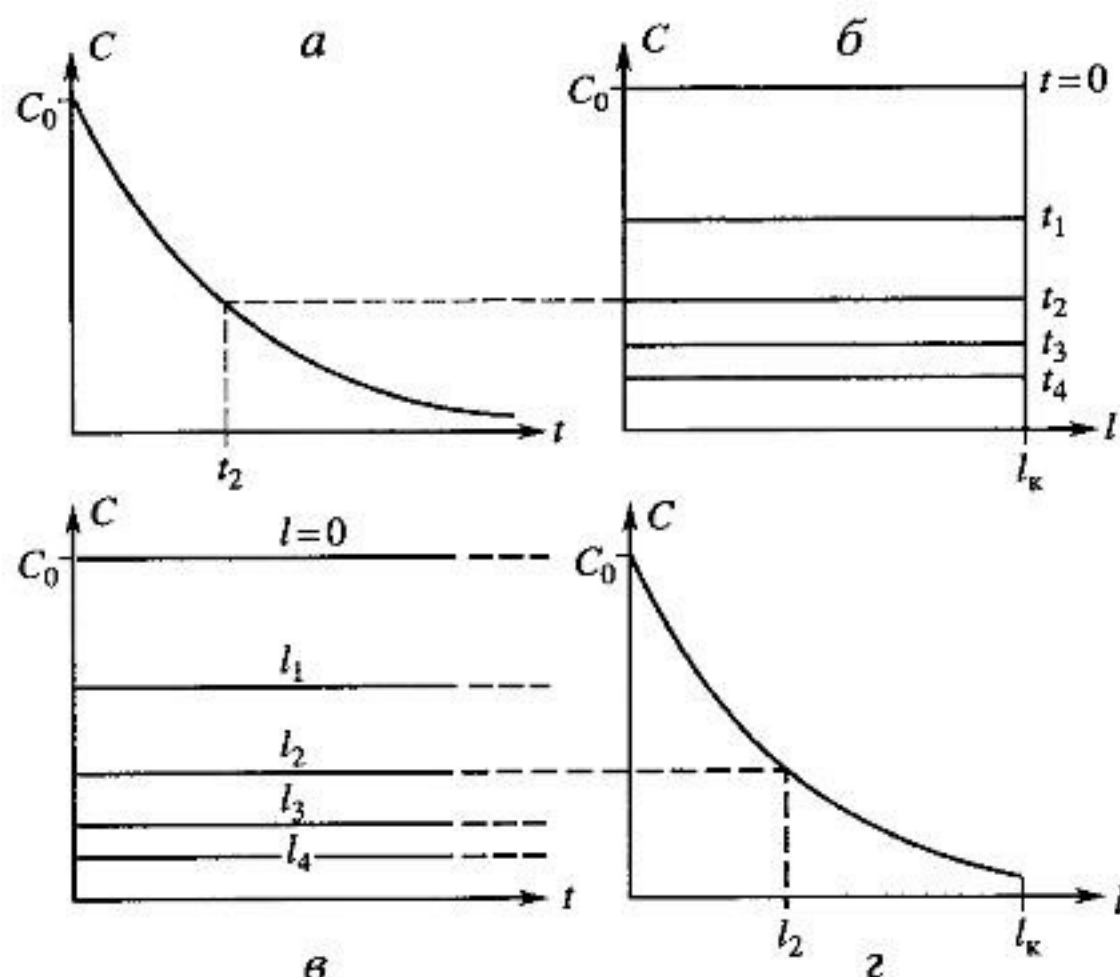


Рис. 4.35. Изменение концентрации C от времени t (а, в) и по длине реактора l (б, г) в реакторе периодического идеального смешения (а, б) и проточном реакторе идеального вытеснения (в, г)

Из выражения (4.99) находим зависимость $C(\tau)$:

$$C = \left[C_0^{1-n} - (1-n)k\tau \right]^{1/(1-n)}, \quad (4.100)$$

из которой видно, что с увеличением τ концентрация C уменьшается, т.е. исходное вещество в ходе реакции расходуется. Соответственно, $x = (C_0 - C)/C_0$ будет возрастать. Изменение $C(\tau)$ для $n < 1$ и $n > 1$ различно.

Если $n < 1$, то из уравнения (4.100) можно получить, что реакция пройдет до конца, т.е. будет достигнуто $C = 0$ (полное превращение $x = 1$), при конечном значении $\tau = C_0^{1-n}/[k(1-n)]$.

Для случая $n > 1$ приведем уравнение (4.100) к виду

$$C = \frac{1}{\left[C_0^{1-n} + (n-1)k\tau \right]^{1/(n-1)}},$$

из которого видно, что $C \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$, т.е. с увеличением τ концентрация C асимптотически стремится к нулю как для реакции первого

порядка. Соответствующие зависимости $C(\tau)$ и $x(\tau)$ для $n < 1$ и $n > 1$ показаны на рис. 4.34.

Влияние температуры. В уравнениях (4.94) или (4.98) от температуры зависит только константа скорости: $k = k_0 \exp(-E/RT)$, увеличиваясь вместе с ней. Естественно предположить, что проводя процесс при более высокой температуре скорость реакции будет увеличена и концентрация C станет быстрее уменьшаться со временем τ . Действительно, в зависимостях $C(\tau)$ (4.96) и (4.99) можно проследить: при одном значении τ и увеличении k , т.е. при более высокой температуре, C уменьшается. Изменение $C(\tau)$ при увеличении температуры процесса от T_1 до T_2 графически продемонстрировано на рис. 4.36. При протекании простой необратимой реакции увеличение температуры всегда благоприятно влияет на интенсивность процесса в реакторе — уменьшается τ (объем реактора в проточном режиме или время процесса в периодическом реакторе) для достижения заданной степени превращения. Процесс целесообразно проводить при максимально допустимой температуре.

Влияние начальной концентрации C_0 на процесс в реакторе оценим по двум факторам. Один из них — производительность процесса, т.е. количество превращаемого в реакторе вещества. Скорость реакции, описываемая рассматриваемыми здесь кинетическими уравнениями вида $r = kC^n$, повышается с увеличением концентрации C (и C_0), что вызывает рост его производительности.

Другой фактор влияния C_0 — изменение степени превращения при определенной нагрузке на реактор V_0 . Увеличение концентрации ускоряет реакцию, но также приводит к возрастанию и количества вещества, которое надо превращать. Из зависимости (4.97) для процесса с реакцией первого порядка видно, что исходная концентрация C_0 не входит в это уравнение, т.е. C_0 не влияет на зависимость $x(\tau)$. Если протекает реакция не первого порядка, то функция $x(\tau)$ определяется и значением C_0 [уравнение (4.98)]. В этом уравнении C_0 входит как коэффициент в виде kC_0^{n-1} . Если $n > 1$, то с ростом C_0 коэффициент становится больше, соответственно, степень превращения возрастает.

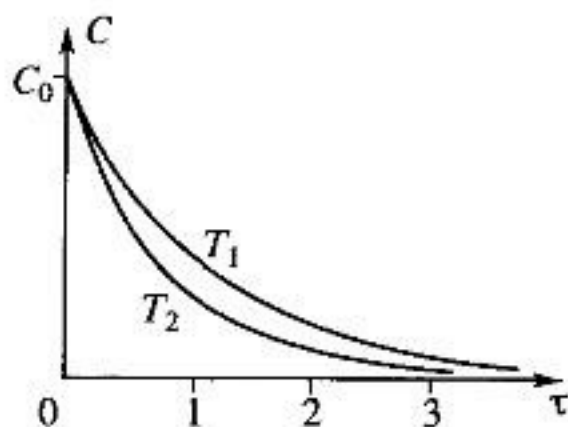


Рис. 4.36. Влияние температуры T на зависимость $C(\tau)$ ($T_2 > T_1$) для режима ИВ (или ИС-II)

Если $n < 1$, то коэффициент kC_0^{n-1} уменьшается с увеличением C_0 , x медленнее меняется во времени, и степень превращения уменьшается (сплошные и штриховые кривые « $n > 1$ » и « $n < 1$ » на рис. 4.37). Это объясняется совокупным влиянием разных факторов, которые зависят от C_0 . Если $n > 1$, скорость реакции с концентрацией увеличивается интенсивнее, чем количество вещества в смеси, что вызывает быстрый рост степени превращения. Если $n < 1$, то увеличение первого фактора происходит медленнее, чем второго, рост степени превращения замедляется. Если $n = 1$, то и скорость реакции, и количество вещества изменяются одинаково с концентрацией, потому C_0 не меняет зависимость $x(\tau)$.

Простая обратимая реакция $A = R$. Скорость реакции $r(C) = k_1 C_A - k_2 C_R$ зависит от концентрации двух реагентов, и, в данном случае, для описания процесса надо использовать два уравнения вида (4.93). Удобнее перейти к одной переменной — степени превращения x реагента А: $C_A = C_0(1 - x)$, $C_R = C_0 x$, где C_0 — исходная концентрация А. Модель процесса примет вид

$$dx/d\tau = k_1(1 - x) - k_2 x, \quad x = 0 \text{ при } \tau = 0. \quad (4.101)$$

Преобразуем уравнение (4.101) к виду $dx/d\tau = k_1 - (k_1 + k_2)x$ и проинтегрируем его

$$-\frac{\ln[k_1 - (k_1 + k_2)x] - \ln k_1}{k_1 + k_2} = \tau \quad \text{или} \quad x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right].$$

С увеличением τ степень превращения, естественно, увеличивается вплоть до $x = k_1/(k_1 + k_2)$ при $\tau \rightarrow \infty$. Ранее в разделах 3.3.2 и 3.2.6 были получены выражения для константы равновесия обратимой реакции $K_p = k_1/k_2$ и степени превращения $x_p = K_p/(1 + K_p)$. Отсюда

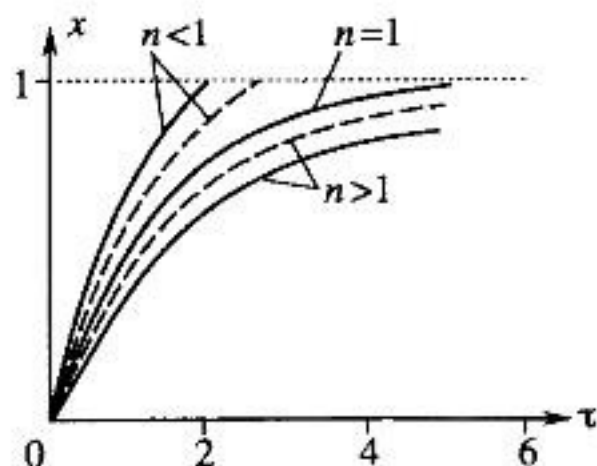


Рис. 4.37. Влияние C_0 на изменение функции $x(\tau)$ для реакций порядка n для режима ИВ (или ИС-п); сплошные линии получены при C_{01} , штриховые — при $C_{02} > C_{01}$

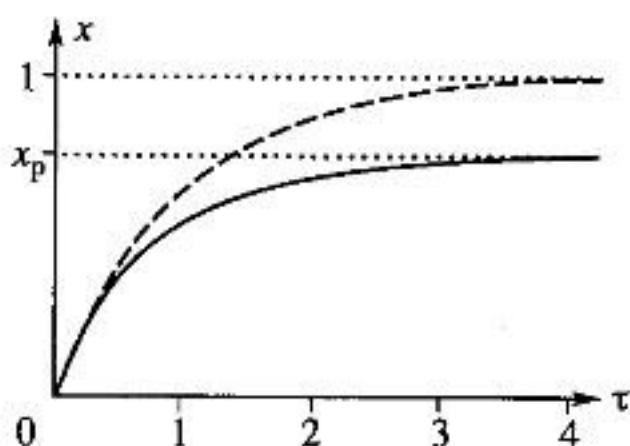


Рис. 4.38. Зависимость степени превращения x от τ для простой обратимой (сплошная линия) и для необратимой реакции (штриховая) в режимах ИВ (или ИС-п)

предельное превращение, достигаемое в реакторе,

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{k_1/k_2}{1 + k_1/k_2} = \frac{K_p}{1 + K_p} \equiv x_p. \quad \text{Это естественно, т.к. реакция}$$

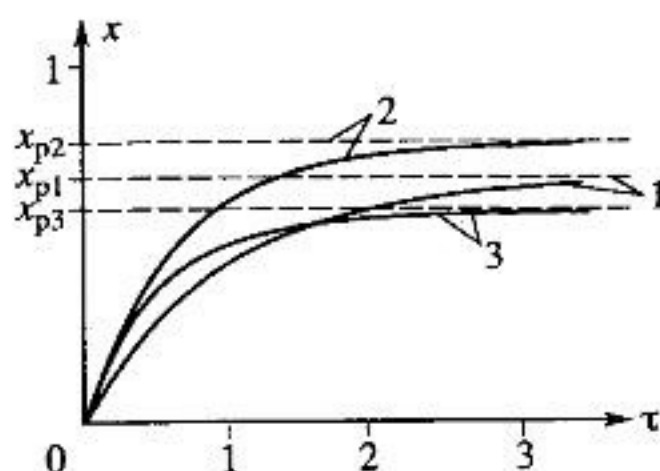
протекает до равновесия. Зависимость $x(\tau)$ представлена на рис. 4.38. Для сопоставления на этом же графике штриховой линией показана зависимость $x(\tau)$ для необратимой реакции.

Рассматриваемая реакция имеет первый порядок в прямом и обратном направлениях, поэтому начальная концентрация не влияет на степень превращения.

Влияние температуры. Константы k_1 и k_2 увеличиваются с ростом температуры. Это изменение различным образом влияет на общую скорость реакции — k_1 увеличивает, а k_2 уменьшает скорость. Суммарный эффект зависит от интенсивности увеличения k_1 и k_2 с температурой, т.е. от соотношения их энергий активации (соответственно E_1 и E_2), которое для экзо- и эндотермических реакций различно. В разделе 3.3.2 было показано: $Q_p = E_2 - E_1$. Для экзотермической реакции $Q_p > 0$, $E_2 > E_1$ и k_2 (и скорость обратной реакции) увеличивается с температурой сильнее, чем k_1 (и скорость прямой реакции); для эндотермической это соотношение будет обратным.

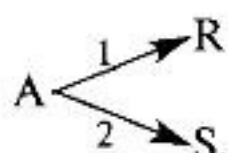
Изменение зависимости $x(\tau)$ для обратимой реакции с увеличением температуры T можно получить, рассуждая следующим образом. Зависимость $x(\tau)$ — монотонно возрастающая функция от $x = 0$ при $\tau = 0$ до x_p при $\tau \rightarrow \infty$. Увеличение T в начале процесса, при τ близком к 0, вызывает рост скорости реакции — пока вклад обратной реакции (здесь $x \approx 0$) незначителен, причем интенсивность превращения наблюдается как для экзотермической, так и для эндотермической реакции (левая часть графика на рис. 4.39, кривые 3 и 2, соответственно). Далее для эндотермической реакции k_1 с температурой возрастает больше, чем k_2 , и вклад прямой реакции в общую скорость превращения увеличивается при всех значениях x (кривая 2 на рис. 4.39). Это соответствует правилу Ле-Шателье, согласно которому увеличение температуры сдвигает равновесие эндотермической реакции в сторону

Рис. 4.39. Зависимость $x(\tau)$ при температурах T_1 (1) и $T_2 > T_1$ (2, 3) для эндотермической (2) и экзотермической (3) реакций в реакторе ИВ (или ИС-п); штриховыми линиями показаны равновесные степени превращения x_p для тех же условий



образования продукта, т.е. к возрастанию x_p . Таким образом, эндотермическая реакция протекает интенсивнее. Для экзотермической реакции влияние температуры на равновесие обратное — k_2 увеличивается с температурой больше, чем k_1 , вклад обратной реакции в общую скорость превращения растет, x_p уменьшается. Это приводит к тому, что интенсивно начавшийся с повышением T процесс в реакторе затем протекает менее интенсивно.

Сложная реакция с параллельной схемой превращения



Обе реакции первого порядка и скорости превращения компонентов A, R и S

$$W_A = -k_1 C_A - k_2 C_A = -(k_1 + k_2) C_A; \quad W_R = k_1 C_A; \quad W_S = k_2 C_A.$$

Математически процесс описывается уравнениями:

$$\left. \begin{array}{l} dC_A/d\tau = -(k_1 + k_2) C_A; \\ dC_R/d\tau = k_1 C_A; \\ dC_S/d\tau = k_2 C_A; \\ C_A = C_0, \quad C_R = C_S = 0 \text{ при } \tau = 0. \end{array} \right\} \quad (4.102)$$

Решение первого уравнения системы (4.102) аналогично решению (4.96):

$$C_A = C_0 e^{-(k_1 + k_2)\tau}. \quad (4.103)$$

Подставим выражение (4.103) во второе уравнение системы (4.102): $dC_R/d\tau = k_1 C_0 e^{-(k_1 + k_2)\tau}$ и проинтегрируем его. Получим

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 \left[1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right]. \quad (4.104)$$

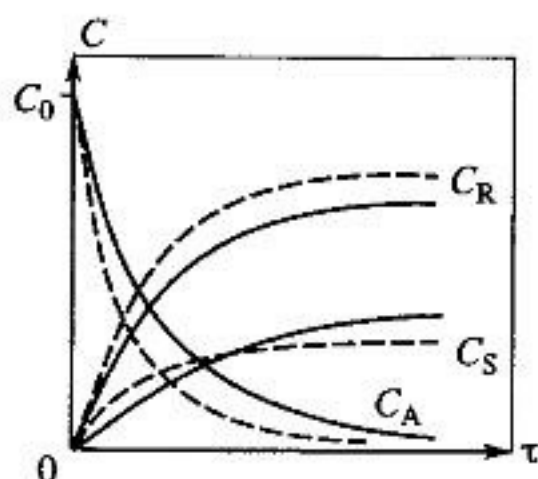


Рис. 4.40. Изменение концентрации реагентов в реакторе ИВ (или ИС-П) при протекании сложной параллельной реакции; сплошные линии построены при температуре T_1 , штриховые — при $T_2 > T_1$ и $E_1 > E_2$

Выражение для C_S получим аналогично:

$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau}]. \quad (4.105)$$

Зависимости концентраций реагентов от τ представлены на рис. 4.40. С течением реакции концентрации монотонно изменяются: исходного вещества C_A уменьшаются, а продуктов C_R и C_S увеличиваются.

Влияние температуры. С увеличением температуры процесс в реакторе будет протекать интенсивнее — изменение концентраций будет протекать за меньшее время τ (штриховые линии на рис. 4.40). Интенсивность этого влияния в результате которого будут образовываться продукты R и S, зависит от соотношения энергий активации этих стадий, соответственно, E_1 и E_2 . Если $E_1 > E_2$, то концентрация R возрастет по всем τ . Концентрация продукта S (C_S) вначале возрастет (с температурой увеличивается скорость превращения), а затем — уменьшится, т.к. большая доля A будет расходоваться на образование R (рис. 4.40).

Селективность процесса зависит не только от соотношения констант скоростей реакций, но и от их порядка. На рис. 4.41, а представлено изменение дифференциальной селективности S'_R по продукту R от концентрации исходного вещества A при разном соотношении порядков частных реакций образования R и S — соответственно n_1 и n_2 (см. разд. 4.2.2, рис. 4.13). В ходе реакции концентрация исходного компонента A C_A уменьшается от его исходного содержания C_0 до конечного C_K . Направление этого изменения на рис. 4.41, а показано стрелкой. С увеличением τ и уменьшением C_A , селективность процесса S_R будет меняться в интервале между C_0 и текущим значением C_A как среднеинтегральная величина значений S'_R . Если $n_1 = n_2$, то по мере протекания реакции S'_R остается неизменной (линия « $n_1 = n_2$ » на рис. 4.41, а), и потому селективность процесса в реакторе будет также неизменной (соответствующая линия на рис. 4.41, б). Действительно,

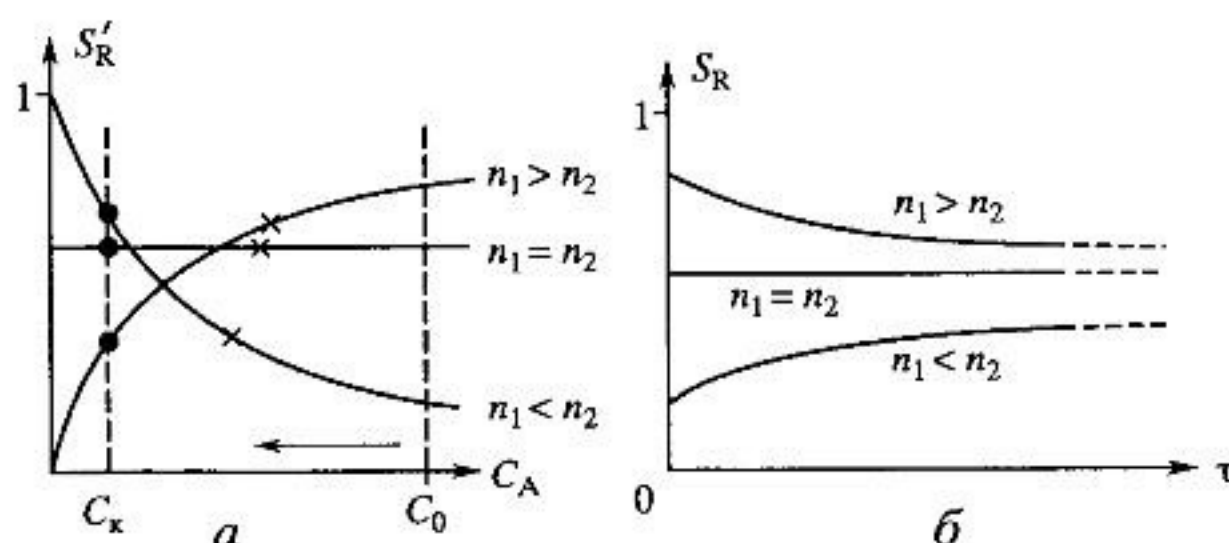
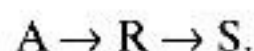


Рис. 4.41. Зависимость дифференциальной селективности S'_R для параллельной реакции от концентрации C_A (а) и интегральной селективности S_R от τ (б) в реакторе ИВ при различном соотношении порядков частных реакций n_1 и n_2

из уравнений (4.104) и (4.105) получим выражение для селективности по веществу R: $S_R = C_R/(C_R + C_S) = k_1/(k_1 + k_2)$, из которого видна независимость S_R от C_A , т.е. от глубины протекания процесса. Если $n_1 > n_2$, то в ходе реакции, т.е. уменьшения C_A , образование R будет замедляться сильнее, чем S. Соответственно и S'_R , и S_R будут уменьшаться в процессе – соответствующие кривые « $n_1 > n_2$ » показаны на рис. 4.41, а и б. Обратная картина – увеличение избирательности процесса – будет наблюдаться в случае $n_1 < n_2$ (рис. 4.41, а и б, кривые « $n_1 < n_2$ »).

Из полученных результатов следуют *практические выводы*. При равенстве порядков реакций в параллельной схеме превращения ($n_1 = n_2$) достигаемая в реакторе степень превращения не будет влиять на селективность процесса. Если $n_1 > n_2$, то достижение высоких степеней превращения может быть нецелесообразным из-за уменьшения избирательности по продукту R. Если $n_1 < n_2$, то увеличение степени превращения способствует повышению селективности по продукту R. Повышение температуры хорошо сказывается и на интенсивности, и для селективности процесса, если $E_1 > E_2$. В противоположном случае ($E_1 < E_2$) снижение температуры благоприятно для селективности процесса по R в ущерб его интенсивности.

Сложная реакция с последовательной схемой превращения



Процесс, состоящий из последовательно протекающих частных реакций первого порядка, математически описывается системой уравнений

$$\left. \begin{aligned} dC_A/d\tau &= -k_1 C_A; \\ dC_R/d\tau &= -k_1 C_A - k_2 C_R; \\ dC_S/d\tau &= -k_2 C_R; \\ C_A &= C_0, C_R = C_S = 0 \quad \text{при } \tau = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.106)$$

Решение первого уравнения из системы (4.106) было получено ранее:

$$C_A = C_0 e^{-k_1 \tau}. \quad (4.107)$$

Подставим выражение (4.107) во второе уравнение системы (4.106):

$$dC_R/d\tau = C_0 e^{-k_1 \tau} - k_2 C_R \quad (4.108)$$

и получим линейное дифференциальное уравнение вида

$$y' + P(x)y = Q(x),$$

общее решение которого имеется в справочной литературе:

$$y = e^{-\int P(x)dx} \left[\int Q(x) e^{\int P(x)dx} dx + A \right],$$

где A — константа интегрирования.

Для уравнения (4.108)

$$\begin{aligned} P(x) &\equiv k_2; \quad Q(x) \equiv k_1 C_0 e^{-k_1 \tau}; \quad e^{-\int P(x)dx} \equiv e^{-\int k_2 d\tau} = e^{-k_2 \tau}; \\ \int Q(x) e^{\int P(x)dx} dx &\equiv \int k_1 C_0 e^{-k_1 \tau} e^{k_2 \tau} d\tau = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_0 e^{(k_2 - k_1)\tau}. \end{aligned}$$

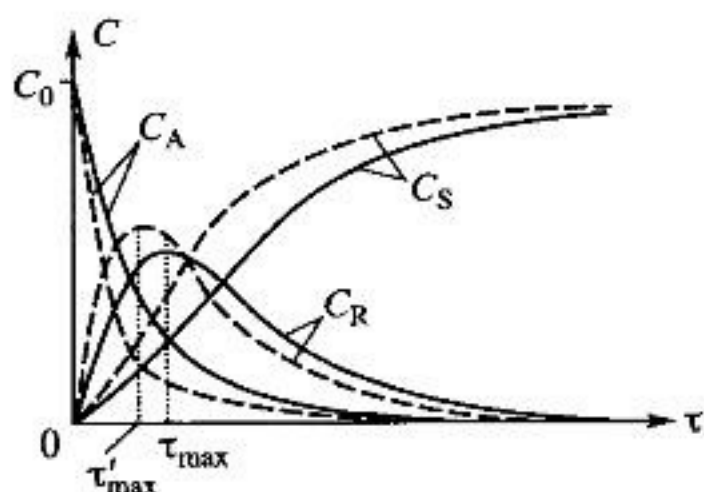
Подставляя полученные выражения в общее решение и используя начальное условие $C_R(0) = 0$ для определения константы интегрирования A , получим

$$C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_0 [e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}]. \quad (4.109)$$

Подставляем выражение (4.109) в третье уравнение системы (4.106), затем интегрируем его и находим

$$C_S = C_0 \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 \tau} - k_1 e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} \right] \quad (4.110)$$

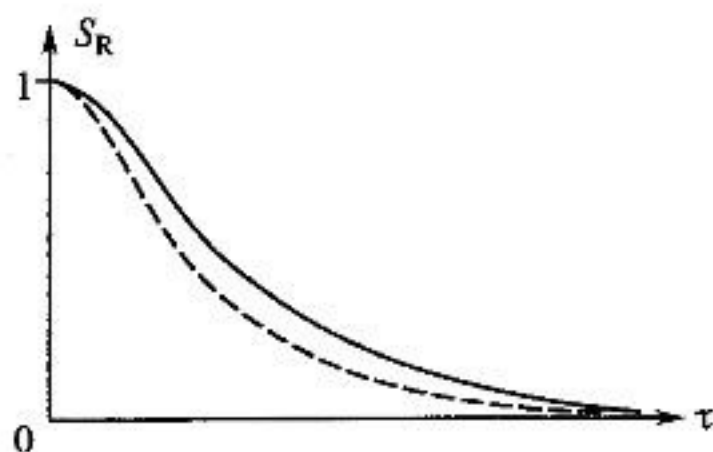
Рис. 4.42. Изменение концентрации реагентов в реакторе ИВ (или ИС-п) при протекании последовательной реакции; сплошные линии построены при температуре T_1 и E_1 , штриховые — при $T_2 > T_1$ и $E_1 > E_2$



Графическое изображение зависимостей (4.107), (4.109), (4.110) представлено на рис. 4.42. Расход в процессе компонента А приводит к уменьшению его концентрации C_A . Изменение концентрации C_R в ходе реакции различно: сначала она возрастает, отражая первый этап последовательной схемы и R интенсивно образуется из А. По мере протекания реакции концентрация исходного компонента C_A уменьшается, вызывая замедление скорости образования R. Одновременно накопление R усиливает его дальнейшее превращение в продукт S. В какой-то момент (τ_{\max} на рис. 4.42) скорости образования и расходования R сравниваются и далее R в основном расходуется на образование S, чему соответствует уменьшение концентрации C_R . В кинетике процесса можно выделить следующие этапы: в начале превращения скорость образования S небольшая из-за малого содержания компонента R. Затем, при накоплении определенного количества образующегося R, интенсивность образования S возрастает, и в конце реакции останется один конечный продукт S. Интегральная селективность по промежуточному продукту R уменьшается с глубиной превращения (рис. 4.43).

Влияние температуры. С увеличением температуры процесс в реакторе будет протекать, естественно, интенсивнее. На рис. 4.42 показано изменение концентрации участников реакции $C(\tau)$ при температурах T_1 и T_2 , причем $T_2 > T_1$. При более высокой температуре изменение

Рис. 4.43. Зависимость интегральной селективности S_R от τ в реакторе ИВ (или ИС-п) при протекании последовательной реакции; штриховая линия построена при температуре T_1 и E_1 , сплошная линия — при $T_2 > T_1$ и $E_1 > E_2$



концентрации любого компонента будет происходить за меньшее время τ . Соответственно, за меньшее время (τ'_{\max} на рис. 4.42) будет достигнут максимальный выход промежуточного продукта R. Если энергия активации первой частной реакции ($A \rightarrow R$) больше второй ($R \rightarrow S$), т.е. $E_1 > E_2$, то с увеличением температуры скорость образования R возрастет больше, чем скорость дальнейшего превращения промежуточного продукта в S. В этом случае максимальный выход R (концентрация C_R) будет больше, что видно на рис. 4.42 при τ'_{\max} . При этих же условиях также увеличится селективность процесса по промежуточному продукту R, как показано на рис. 4.43 штриховой линией. Если $E_1 < E_2$, то максимальная концентрация R и селективность по R уменьшатся.

Практические выводы полученных зависимостей следующие. Максимальный выход промежуточного компонента R наблюдается при определенном значении τ , равном τ_{\max} (длина реактора в режиме идеального смешения или время проведения периодического процесса). Уменьшение τ дает возможность увеличить селективность процесса по промежуточному соединению, уменьшая общее превращение. Увеличение τ приведет к уменьшению и селективности, и выхода промежуточного продукта. Если же нужный продукт — конечный (S), то следует добиваться как можно большей степени общего превращения. Увеличение температуры целесообразно, если $E_1 > E_2$ — в этом случае возрастет и интенсивность, и выход R, и селективность по R.

4.9.2. Режим идеального смешения в проточном реакторе

Изотермический процесс в проточном реакторе идеального смешения описывается уравнением (4.926)

$$(C - C_0)/\tau = W(C). \quad (4.111)$$

Простая необратимая реакция $A = R$. При протекании реакции первого порядка $W(C) = -kC$ уравнение (4.111) принимает вид

$$(C_0 - C)/\tau = kC \quad (4.112)$$

или, переходя к степени превращения $x = (C_0 - C)/C_0$,

$$x/\tau = k(1 - x). \quad (4.113)$$

Решением уравнений (4.112), (4.113) найдем концентрацию и степень превращения в реакторе

$$C = C_0/(1 + k\tau), \quad x = k\tau/(1 + k\tau). \quad (4.114)$$

Зависимость $C(\tau)$ показана на рис. 4.44.

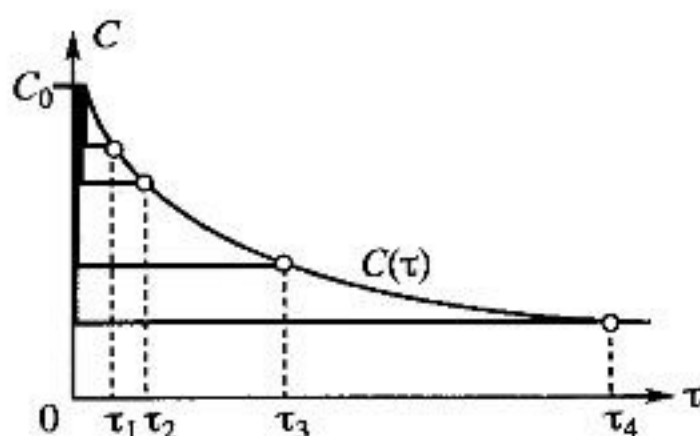


Рис. 4.44. График $C(\tau)$ для процесса в проточных реакторах идеального смешения. Пояснения см. в тексте

Аналитическое решение (4.112) относительно C для реакций не первого порядка ограничено (разве только для $n = 0,5$ или 2). Удобнее определить необходимое время реакции для достижения заданной концентрации C : $\tau = W(C)/(C - C_0)$.

Интерпретация полученного решения. Для каждого конкретного проточного реактора идеального смешения $\tau = v_p/V_0$ — фиксированная величина. Зависимость $C(\tau)$, показанная на рис. 4.44, есть геометрическое место точек, соответствующих достижению заданных C при τ , характерных для различных реакторов, т.е. кривая есть графическое отображение функции (4.114), и зависимость $C(\tau)$ надо представлять как набор режимов различных реакторов, но не изменение концентрации в одном из них, как это имеет место в реакторах ИВ или ИС-п. Концентрация вещества в режиме ИС-п одинакова во всех точках реактора и равна C , а на входе — C_0 . Это означает, что на входе происходит скачок концентраций от C_0 до C . Конечно, в реальном реакторе существует область перехода от C_0 до C , но она настолько мала из-за интенсивного перемешивания, что ей можно пренебречь. В таком представлении распределение концентраций в координатах « C — τ » является ступенчатой линией, причем «высота ступени», равная $(C_0 - C)$, для каждого реактора индивидуальна. На рис. 4.44 такие зависимости приведены при различных значениях τ , т.е. или для реакторов разного объема v_p , или для одного реактора, работающего при разных нагрузках V_0 на него.

Характер влияния T , C_0 , n на $C(\tau)$ будет такой же, как и в рассмотренном выше процессе в режиме идеального вытеснения. Как пример, на рис. 4.45, а показано влияние температуры, а на рис. 4.45, б — порядка реакции на зависимость $C(\tau)$.

Простая обратимая реакция $A = R$. Модель процесса (4.926), в которой концентрация компонентов выражена через степень превращения x , имеет вид

$$x/\tau = k_1(1 - x) - k_2x$$

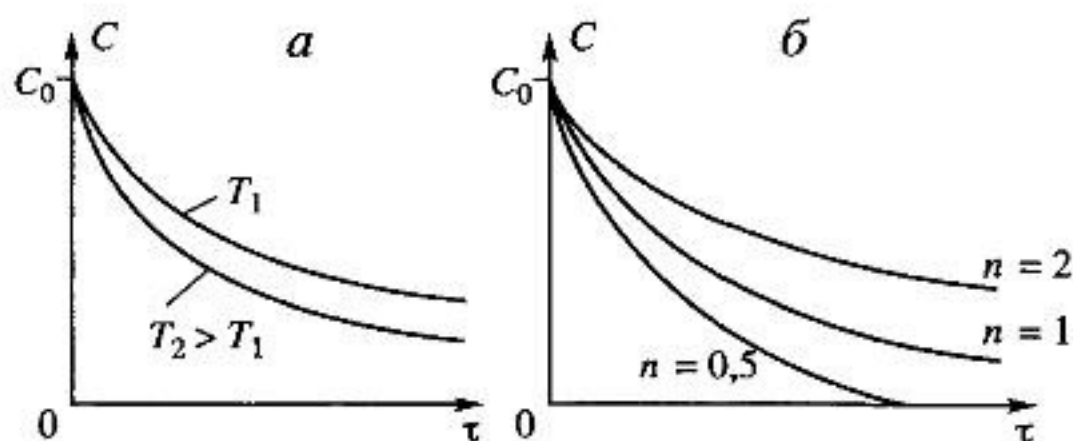


Рис. 4.45. Зависимости $C(\tau)$ при температурах T_1 и $T_2 > T_1$ (а) и при протекании реакций разного порядка n (б) в проточном реакторе идеального смешения

или

$$x = \frac{k_1 \tau}{1 + (k_1 + k_2) \tau}.$$

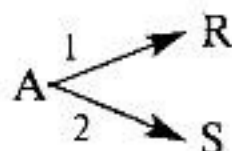
Предельное значение x при $\tau \rightarrow \infty$:

$$x = k_1 / (k_1 + k_2),$$

что соответствует равновесной степени превращения. Вид зависимости $x(\tau)$ и влияние на нее температуры будет таким же, как в режиме ИВ.

Сложные реакции. Здесь приведено только описание процесса и решение уравнений модели (частные реакции первого порядка):

для параллельной схемы превращения



$$\begin{array}{l|l} \begin{array}{l} (C_A - C_0)/\tau = -(k_1 + k_2)C_A; \\ C_R/\tau = k_1 C_A; \\ C_S/\tau = k_2 C_A; \end{array} & \begin{array}{l} C_A = C_0/[1 + (k_1 + k_2)\tau]; \\ C_R = k_1 \tau C_0/[1 + (k_1 + k_2)\tau]; \\ C_S = k_2 \tau C_0/[1 + (k_1 + k_2)\tau]; \end{array} \end{array}$$

для последовательной схемы превращения



$$\begin{array}{l|l} \begin{array}{l} (C_A - C_0)/\tau = -k_1 C_A; \\ C_R/\tau = k_1 C_A - k_2 C_R; \\ C_S/\tau = k_2 C_A; \end{array} & \begin{array}{l} C_A = C_0/(1 + k_1 \tau); \\ C_R = k_1 \tau C_0/[(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)]; \\ C_S = k_1 k_2 \tau^2 C_0/[(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)]. \end{array} \end{array}$$

Качественный характер зависимостей $C(\tau)$, влияние на нее температуры, а также изменение избирательности с τ будут такими же, как и в режиме идеального вытеснения (см. рис. 4.40—4.43). Читателю предлагается самому убедиться в этом.

4.9.3. Сопоставление непрерывных процессов в режимах идеального смешения и вытеснения

Сопоставим проточные реакторы, работающие в режимах идеального вытеснения и идеального смешения. Качественный характер зависимостей $C(\tau)$ и $x(\tau)$, а также влияние на них параметров процесса совпадают, поэтому предметом дальнейшего рассмотрения будет *количественное* сопоставление указанных процессов.

Проведем сравнение по интенсивности режима, которая будет больше в том случае, где для достижения одинаковой степени превращения при прочих равных условиях (V_0 , C_0 , T) потребуется меньший объем реактора. На рис. 4.46 в одном масштабе приведены зависимости $C(\tau)$ для режимов ИС-н и ИВ при протекании реакции первого порядка. Из графика видно, что условное время, необходимое для достижения одинаковой степени превращения, или одинаковой конечной концентрации C_k , в режиме идеального вытеснения $\tau_{ив}$ меньше времени в режиме идеального смешения $\tau_{ис}$, т.е. $\tau_{ив} < \tau_{ис}$. Соответственно, также будут соотноситься и объемы реакторов: $v_{р,ив} < v_{р,ис}$, т.е. процесс протекает интенсивнее в режиме ИВ.

Для подтверждения того, что полученный результат будет относиться и к реакциям с другими кинетическими зависимостями, воспользуемся графическим методом решения уравнений математических моделей процессов (4.93) и (4.111). Используем соотношение $W(C) = -r(C)$ и представим их в таком виде, соответственно:

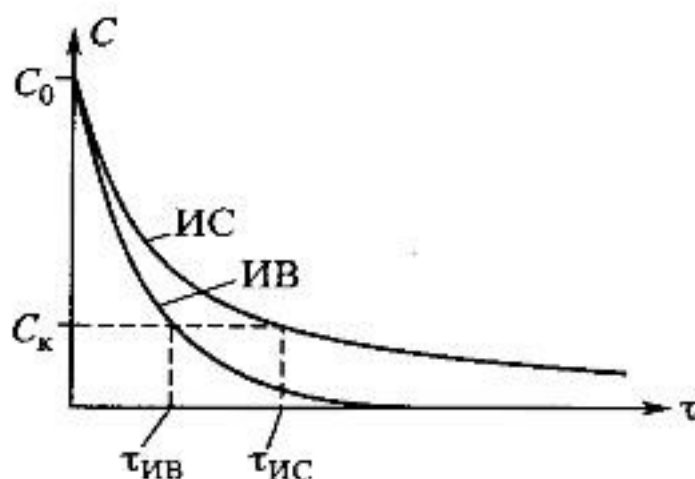


Рис. 4.46. Зависимость $C(\tau)$ для проточных реакторов идеального вытеснения (ИВ) и смешения (ИС)

$$\tau_{\text{ив}} = \int_{C_k}^{C_0} \frac{dC}{r(C)} \quad (4.115)$$

и

$$\tau_{\text{ис}} = \frac{C_0 - C_k}{r(C_k)} \quad (4.116)$$

Зависимость от концентрации C обратной скорости реакции r представлена на рис. 4.47 и имеет форму вогнутой кривой. Поскольку $r(C)$ в большинстве случаев — монотонно растущая с концентрацией функция, обратное ее значение — функция убывающая. При $C \rightarrow 0$ $[1/r(C)] \rightarrow \infty$; для обратимой реакции, зависимость которой представлена на рис. 4.47 штриховой линией, $[1/r(C)] \rightarrow \infty$ при приближении к равновесию, т.е. когда $C \rightarrow C_p$. Площадь под кривой в интервале между C_k и C_0 (заштрихованный участок « C_k —а—в— C_0 ») равна интегралу от этой функции в этом же интервале, т.е. равна $\tau_{\text{ив}}$ [см. уравнение (4.115)].

Условное время в режиме ИС $\tau_{\text{ис}}$ есть произведение обратной величины скорости реакции при конечной концентрации $1/r(C_k)$ и разности концентраций $(C_0 - C_k)$ — уравнение (4.116). В координатах « C — $1/r$ » это произведение есть площадь прямоугольника со сторонами « $C_0 - C_k$ » и $1/r(C_k)$, что показано также на рис. 4.47 (прямоугольник « C_k —а—d— C_0 »). Очевидно, что $\tau_{\text{ив}} < \tau_{\text{ис}}$. Численное сопоставление $\tau_{\text{ив}}$ и $\tau_{\text{ис}}$ при протекании реакции первого порядка представлено ниже (приведены значения kt , поскольку в модели процесса этот параметр можно всегда выделить):

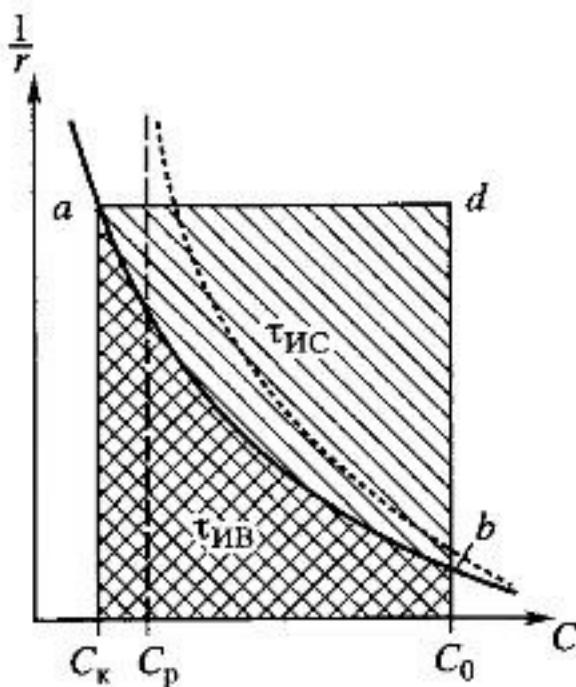


Рис. 4.47. Графический метод определения условного времени в реакторах идеального смешения ($\tau_{\text{ис}}$) и вытеснения ($\tau_{\text{ив}}$). Пояснение см. в тексте

x	0,050	0,100	0,20	0,50	0,80	0,90	0,95	0,99
$k\tau_{\text{ИВ}}$. . .	0,051	0,105	0,22	0,69	1,61	2,3	3,0	4,6
$k\tau_{\text{ИС}}$. . .	0,053	0,111	0,25	1,00	4,00	9,0	19	99

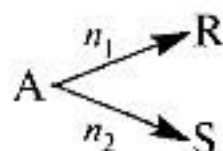
Можно увидеть, что при $x < 0,1$ интенсивность процесса в режимах идеального смешения и вытеснения примерно одинакова (разница менее 5%). С увеличением x различие резко возрастает: при $x = 0,9$ режим ИВ интенсивнее режима ИС почти в 4 раза и более чем в 20 раз при $x = 0,99$. Соответственно будут различаться и объемы реакторов.

Такое различие в интенсивности процессов, протекающих при разных режимах, объясняется следующим. Ход реакции зависит от концентрации, устанавливающейся в реакторе. В режиме ИВ в течение превращения концентрация уменьшается от C_0 до C_k . Соответственно, будет уменьшаться также и скорость превращения от максимального значения при C_0 на входе до минимального при C_k на выходе. В режиме ИС все превращение протекает при конечном значении концентрации C_k , т.е. с минимальной скоростью. Потому $\tau_{\text{ИВ}} < \tau_{\text{ИС}}$, что и было получено выше из анализа уравнений математических моделей процессов.

Проточный реактор идеального смешения удобен для процессов с медленным ходом реакции, когда необходимое для превращения время составляет минуты или десятки минут. В этом случае в емкости с перемешиванием можно обеспечить необходимое достаточно большое τ . Для реализации такого длительного превращения реактор ИВ должен будет представлять собой длинную узкую трубу, что приведет к большому гидравлическому сопротивлению. С другой стороны, процесс в режиме ИС менее интенсивен, чем в режиме ИВ, и требуемый объем реактора может оказаться очень большим. Компромиссом является последовательность (каскад) реакторов в режиме идеального смешения, рассмотренная далее, в разделе 5.7.1.

Реакторы с различным режимом движения потока при протекании сложных реакций сравнивают не только по интенсивности, но и по селективности процессов, протекающих в них. Селективность процесса S есть интегральная величина, полученная из значений дифференциальной селективности S' . Последняя зависит от концентрации реагентов (см. разд. 4.4.2 и рис. 4.13). Как уже не раз говорилось, в режиме ИС весь процесс протекает при конечном значении концентрации исходного компонента C_k , а в режиме ИВ концентрация меняется от начальной C_0 до конечной C_k .

На рис. 4.41, а приведена зависимость S' от концентрации исходного компонента для параллельной схемы превращения



при различном соотношении порядков реакций n_1 и n_2 . Поскольку процесс в режиме ИС протекает при конечной концентрации C_K , то и селективность процесса будет равна дифференциальной при этой же концентрации: $S = S'(C_K)$. На рис. 4.41, а это отмечено точками. В режиме ИВ дифференциальная селективность меняется от $S'(C_0)$ до $S'(C_K)$ по мере протекания процесса, т.е. изменения концентрации от C_0 до C_K . Соответственно, интегральная селективность процесса будет равна среднеинтегральной величине между $S'(C_0)$ и $S'(C_K)$, что отмечено крестиками. Из этого следует (здесь селективность определяется по продукту R):

$$\begin{aligned} \text{при } n_1 = n_2: S'(C_0) &= S'(C_K), S_{\text{ИВ}} = S_{\text{ИС}}; \\ \text{при } n_1 > n_2: S'(C_0) &> S'(C_K), S_{\text{ИВ}} > S_{\text{ИС}}; \\ \text{при } n_1 < n_2: S'(C_0) &< S'(C_K), S_{\text{ИВ}} < S_{\text{ИС}}. \end{aligned}$$

При $n_1 > n_2$ процесс в реакторе ИВ и интенсивнее, и селективнее. При $n_1 < n_2$ увеличение селективности процесса в реакторе ИВ происходит в ущерб его интенсивности. При $n_1 = n_2$ процесс лучше проводить в режиме ИВ как более интенсивном, ибо селективность процесса не зависит от режима течения потока в реакторе.

В случае последовательной схемы превращения селективность по промежуточному продукту всегда уменьшается с глубиной превращения (рис. 4.43) и потому $S_{\text{ИС}} < S_{\text{ИВ}}$. Режим идеального вытеснения и более интенсивен, и более селективен. В этом режиме также больше максимальный выход промежуточного продукта.

4.9.4. Неидеальные режимы в реакторах

Организовать идеальный режим смешения или вытеснения в реальных условиях практически невозможно. Рассмотрим основные *причины отклонения от идеального режима*, встречающиеся наиболее часто.

Застойные зоны возникают, если из-за конфигурации реакционного пространства не обеспечивается одинаковая доступность реакционной смеси любой его точки. На рис. 4.48 показано образование за-

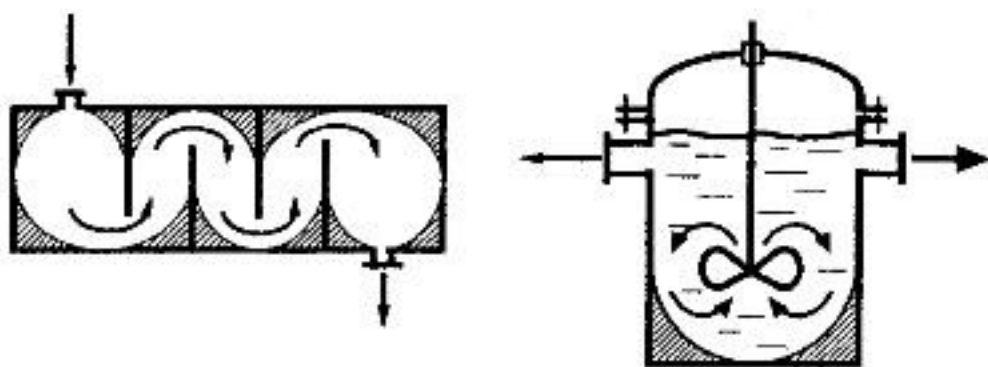


Рис. 4.48. Застойные зоны (заштрихованы) в реакторе

стойных зон (они заштрихованы), обусловленное геометрией аппарата. В них реагирующая смесь задерживается, обмен веществом (и теплотой) с основным объемом ограничен, и превращение здесь протекает в иных условиях. Это может сказываться на общем превращении и даже создавать аварийные ситуации.

Циркуляционные потоки возникают в реакторах с перемешиванием вследствие недостаточной интенсивности перемешивания. Это заметно сказывается на показателях процесса в колонных барбатажных аппаратах при отношении высоты H к диаметру $D_{\text{ап}}$ более трех ($H/D_{\text{ап}} > 3$) — рис. 4.49. Поднимающиеся пузыри газа создают довольно интенсивную циркуляцию жидкости, вызывающую ее перемешивание. Почти идеальное перемешивание создается в емкостных реакторах при $H/D_{\text{ап}} = 1$, но в колонных аппаратах (у них обычно $H/D_{\text{ап}} = 4 - 6$) время циркуляции может быть сопоставимо со временем протекания реакции, и модель идеального смешения становится для описания процесса не обоснованной. Возможно возникновение и нескольких циркуляционных зон, например, в колонном аппарате с многоступенчатой мешалкой.

Неоднородность распределения потока обычно связывают с неравномерностью входа реакционной смеси в реактор. Пример — вход реакционной смеси в реакторе с зернистым слоем (катализатором), который изображен на рис. 4.50, а. Во входном патрубке скорость потока составляет 10–20 м/сек, так же как и в газохвате, а в реакторе — нередко менее 1 м/сек. Динамический напор входящей струи «вгоняет» поток в зернистый слой с большой скоростью, в то время как скорость газа у периферии слоя остается мала. Только на некоторой глубине проникновения сопротивлением зернистого слоя поток распределяется по всему сечению. Даже в реакторе с интенсивным перемешиванием, как на рис. 4.50, б, смешение не происходит мгновенно. И если реакция протекает достаточно интенсивно, то в зоне смешения она будет протекать иначе, чем в объеме.

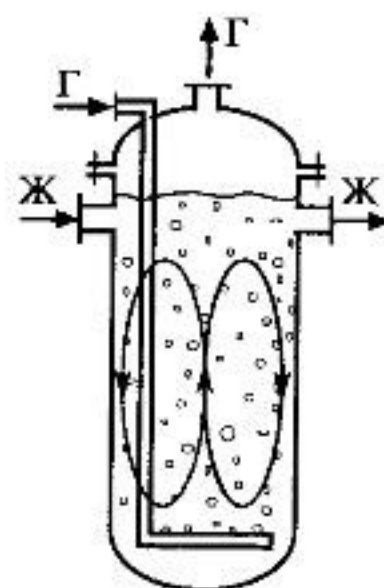


Рис. 4.49. Циркуляционные потоки в колонном реакторе

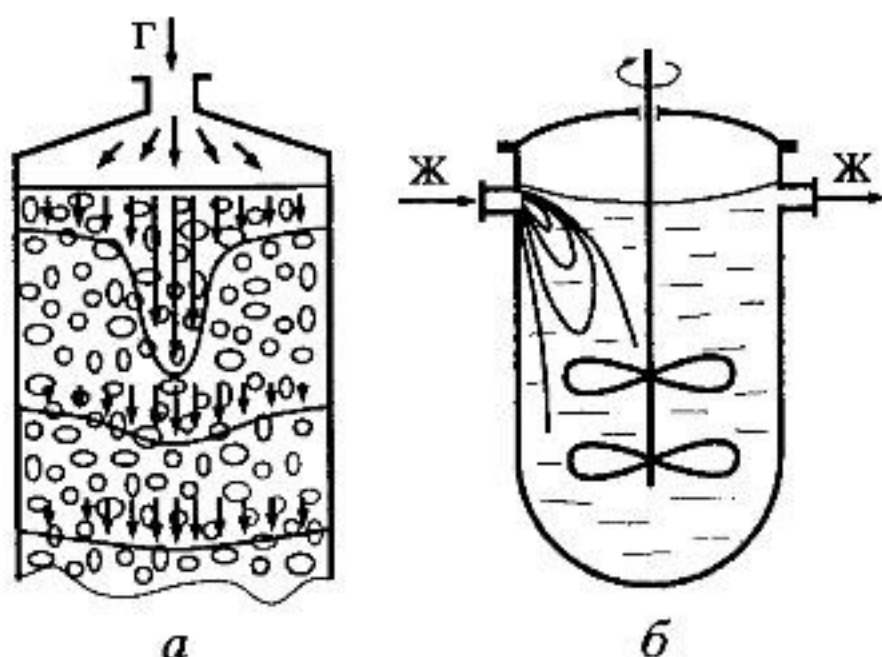


Рис. 4.50. Неоднородность распределения потока у места его входа в реактор с зернистым слоем (а) и в жидкофазном реакторе с перемешиванием (б)

Распределение времени пребывания реакционной смеси имеет место в реакторах с перемешиванием (рис. 4.51, а). Какая-то часть входящего потока быстро достигает выхода, другая часть потока долго находится в реакционной зоне, соответственно разным будет время для превращения веществ. На выходе все части потока перемешиваются, и если за время пребывания каждой порции реакционной смеси акт химического превращения молекулы исходного вещества в продукт заканчивается, то после смешения всех потоков на выходе усредненное

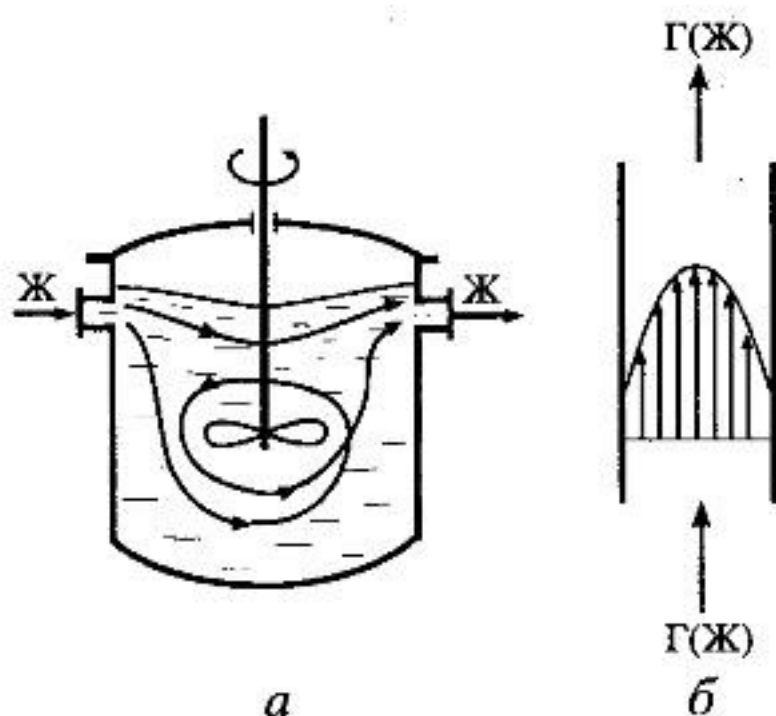


Рис. 4.51. Возможные траектории движения вещества в реакторе с перемешиванием (а) и распределение скорости потока по сечению трубчатого реактора (б)

превращение реакционной смеси будет совпадать со средним временем пребывания. Таким образом, неоднородность распределения потока не скажется на общем превращении. Но существуют многоэтапные превращения, к которым относится полимеризация — последовательное присоединение мономера к растущей цепочке образующегося продукта. Длина полимерной цепочки зависит от времени проведения реакции. В проточном реакторе с перемешиванием из-за различного времени пребывания отдельных частей потока в нем на выходе образуется смесь полимерных молекул с различной длиной цепочек, или молекулярной массы. Неоднородность молекулярно-массового состава продукта сказывается на его качестве.

Неоднородность продукта наблюдается и в случае протекания процесса типа «жидкость—твердое» в проточном перемешиваемом реакторе. При малом времени пребывания смеси (суспензии) превращение твердой частицы не достигает большого значения, а при большом — превращение будет полным. На выходе получится неоднородная смесь, содержащая твердые частицы с различной степенью превращения.

В трубчатом реакторе движение по трубке неоднородно (рис. 4.51, б). Различное время пребывания в центральной части слоя и на периферии приводит к различному превращению компонентов, двигающихся у стенки или в середине потока, что вызывает градиент концентраций по сечению слоя, в свою очередь, приводящий к диффузионному перемешиванию. Если последнее интенсивно, то концентрация в сечении выравнивается, и процесс можно будет описать моделью идеального вытеснения.

Диффузионный перенос в проточном реакторе имеет место почти всегда вследствие возникновения градиента концентраций по его длине (рис. 4.34). Возникает поток $D_z(dC/dl)$ диффузионной природы. Если он сопоставим по величине с конвективным, т.е. переносом вещества с потоком, то в расчете его надо учитывать.

Учет неидеальности потока в реакторе начинается с изучения поля скоростей потока в объеме реактора, которое проводят с привлечением методов механики сплошных сред. Зная структуру потока, можно построить математическую модель процесса в таком потоке. Конечно, она будет сложнее рассмотренных выше моделей. Можно ожидать, что в большинстве случаев результаты расчета реактора с неидеальным потоком будут находиться в области, между двумя крайними режимами — идеального смешения и вытеснения. Наверно, более рациональным будет не столько учет неидеальности потока, а разработка конструктивных решений реакторов, обеспечивающих режимы, близкие к идеальным.

Необходимо отметить, что хотя структура реального потока в реакторе отличается от идеальной, представленные выше «идеальные» модели практически применимы для расчета реакторов во многих случаях.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. В чем заключается подобие и различие процесса в реакторах идеального смешения периодическом и идеального вытеснения?
2. Что такое условное время реакции и чем оно отличается от времени пребывания в реакторе?
3. Как меняются концентрации исходного компонента и продукта по длине реактора идеального вытеснения? Каковы их предельные значения (при увеличении длины реактора)?
4. При увеличении температуры на 10 градусов константа скорости реакции возросла в два раза. На сколько надо изменить длину реактора идеального вытеснения, чтобы получить то же превращение. Подтвердите это с помощью математической модели и изобразите графически.
5. Как изменится степень превращения в реакторе при протекании реакции первого порядка при увеличении начальной концентрации в 1,5 раза? Объясните.
6. Какое предельное превращение можно получить в реакторе идеального смешения периодическом при протекании обратимой реакции. Подтвердите это с помощью математической модели и изобразите графически.
7. В реакторе идеального смешения периодическом протекает обратимая реакция. Как изменится скорость превращения в начале процесса в результате увеличения температуры процесса? Изменится ли предельное превращение, как и почему?
8. Получите математическую модель процесса в реакторе идеального вытеснения при протекании сложной реакции: а) с параллельной схемой превращения; б) с последовательной схемой превращения? Покажите график изменения концентраций компонентов по длине реактора и объясните его вид (почему концентрации увеличиваются, уменьшаются, не меняются и т.д.).
9. В реакторе идеального вытеснения протекает последовательная реакция. Какие рекомендации можно сделать, чтобы добиться: а) максимального выхода промежуточного продукта; б) максимальной селективности по промежуточному продукту; в) максимального выхода конечного продукта?
10. Как меняется концентрация вещества по объему проточного реактора идеального смешения?
11. Почему производительность реактора в режиме идеального вытеснения больше, чем в режиме идеального смешения, при протекании простых реакций?
12. Может ли режим реактора (идеального смешения, идеального вытеснения) оказывать влияние на селективность процесса при протекании сложной реакции? Обоснуйте Ваш ответ.
13. Назовите причины отклонения режимов в промышленных реакторах от режимов идеального смешения и вытеснения.

14. Попробуйте сформулировать, для какого типа процессов целесообразны реакторы в режимах: а) идеального смешения периодическом; б) идеального смешения проточном; в) идеального вытеснения?

4.10. НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

4.10.1. Организация теплообмена в реакторе и температурные режимы

Химическое превращение связано с изменением энтальпии реагирующей смеси, выделением или поглощением теплоты. Это изменяет температуру процесса, которая в свою очередь влияет на скорость химического превращения. Также в ходе процесса возможен обмен теплотой с теплоносителем, что позволяет создавать желаемые температурные условия протекания реакции. Температурный режим процесса создают организацией тепловых потоков q , варианты которой приведены на рис. 4.52–4.54.

Протекающие процессы в реакторах, показанных на рис. 4.52, — адиабатические: выделяющаяся в результате экзотермической реакции теплота нагревает реакционную смесь и отводится с ней из реактора; теплота, потребляемая эндотермической реакцией, поступает с исходным веществом, а продукт выходит охлажденным. В реакторе *а* на рис. 4.52 движение потока близко к режиму идеального вытеснения, температура реакционной смеси меняется по мере ее продвижения, а, следовательно, процесс в реакционной зоне — неизотерми-

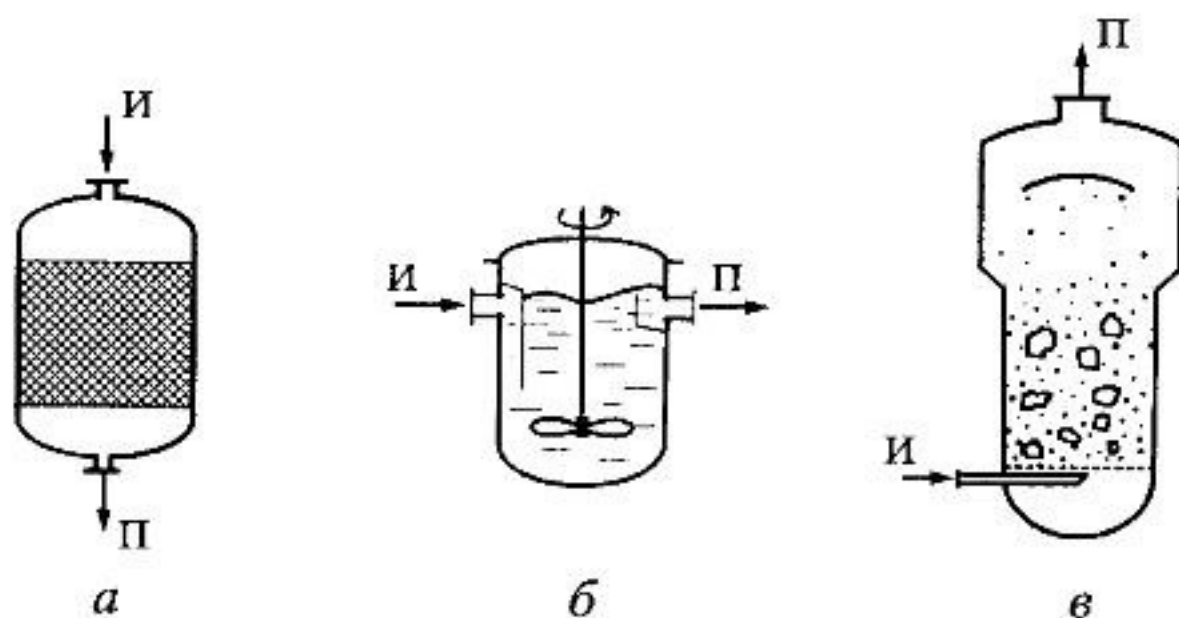


Рис. 4.52. Схемы адиабатических реакторов:

И — исходные вещества; П — продукты

ческий. В реакторах *б* и *в* на рис. 4.52 попадающий в реакционную зону поток интенсивно перемешивается: в аппарате *б* — мешалкой; в реакторе с кипящим слоем — интенсивным движением взвешенных в потоке циркулирующих частиц. В этих примерах процесс в реакционной зоне протекает изотермически, хотя в целом процесс в реакторе считается адиабатическим, т.к. выделяемая или затрачиваемая теплота реакции расходуется только на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

В реакторах, изображенных на рис. 4.53, циркулирующий теплоноситель обеспечивает отвод (подвод) теплоты в реакционную зону. Теплообмен может осуществляться через поверхность, ограничивающую место протекания реакции, как это организовано в емкостном аппарате *а* или в трубчатых реакторах *в* и *г*. В реакторе *б* теплообменник встроен прямо в реакционную зону. В реакторе *д* смесь реагентов циркулирует через выносной теплообменник, и такая схема фактически обеспечивает теплообмен непосредственно в реакционной зоне. Другим способом отвода теплоты из зоны реакции является испарение части реакционной смеси в процессе протекания реакции, а образующиеся пары можно сконденсировать для возврата в реактор (*е* на рис. 4.53), что делает эту схему теплообмена аналогичной *д* с выносным теплообменником. В схеме *ж* теплота отводится только за счет ис-

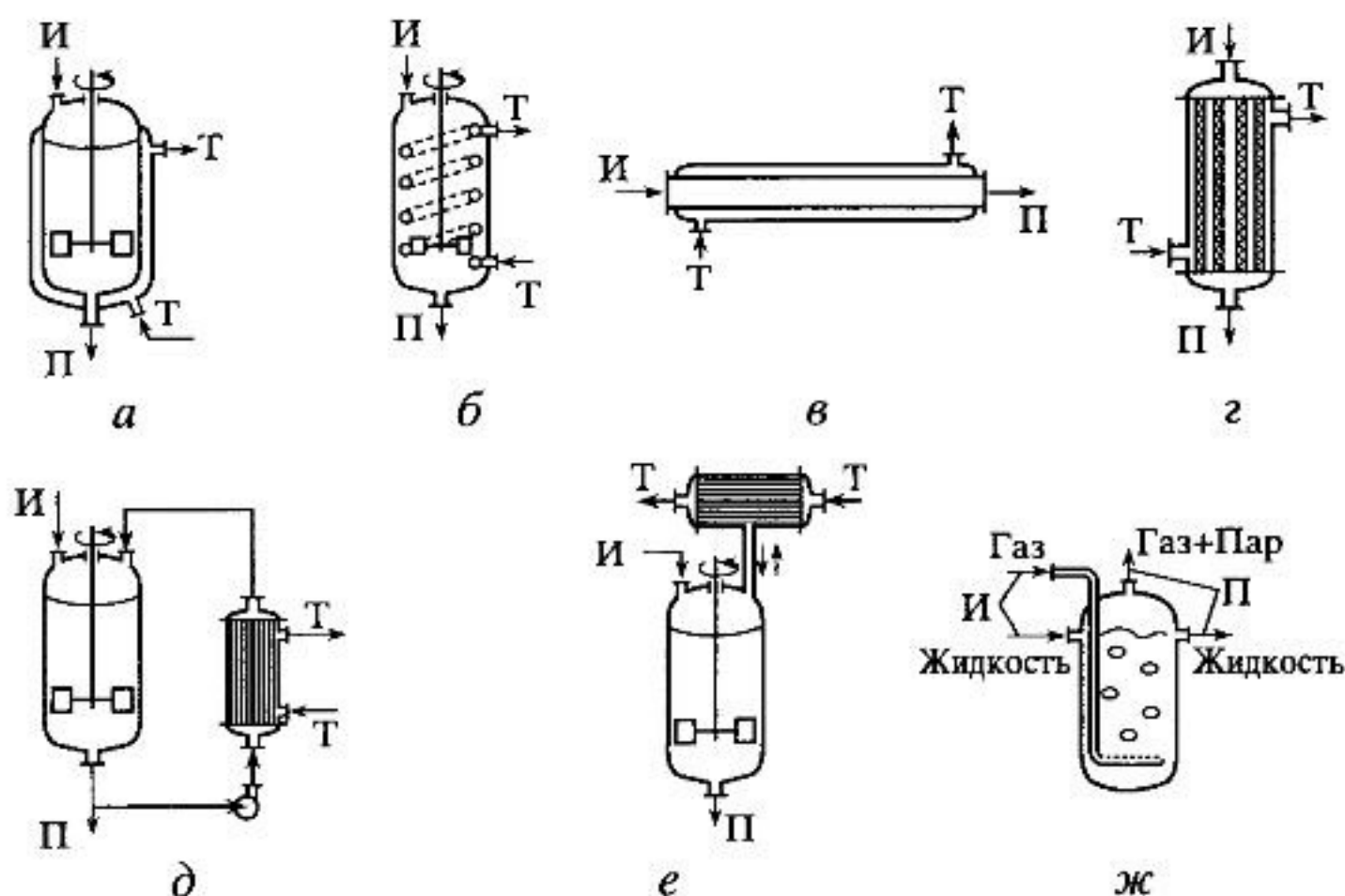


Рис. 4.53. Организация теплообмена в реакционной зоне химических реакторов: И — исходные вещества; П — продукты; Т — теплоноситель

парения жидкости, обычно растворителя, который уносится с барботируемым компонентом. «Поджимая» вывод газового компонента, т.е. изменяя давление в реакторе, можно изменять содержание уносимых паров в газовом потоке и тем самым количество теплоты, отводимой с ним. Температурный режим реакционной зоны в таких реакторах может быть изотермическим (в аппаратах *а, б, д, е, ж* при интенсивном перемешивании) или с переменной температурой как в трубчатых реакторах *в* и *з*.

В многослойном реакторе или в последовательности реакторов теплообмен осуществляется с помощью поверхностных теплообменников, расположенных вне реакционной зоны (между слоями или реакторами), а также вводом холодной (горячей) реакционной смеси или ее компонентов в сам реактор. Например, в реакторе окисления SO_2 (рис. 4.54, *а*) теплота отводится через теплообменную поверхность после второго и последующих слоев катализатора, а после первого слоя охлаждение производят добавлением холодной реакционной смеси. В реакторе паровой конверсии CO , применяемом в производстве аммиака (рис. 4.54, *б*) реакционная смесь после прохождения первого слоя насадок охлаждается путем испарения жидкой воды, впрыскиваемой в качестве еще одного реагента. В реакторах производств мономеров синтетического каучука протекают эндотермические реакции дегидрирования бутана, бутилена, этилбензола и других углеводородов. В слое катализатора температура уменьшается, и перед последующим слоем реакционную смесь нагревают путем ввода высокотемпературного острого пара, который в данной реакции является инертным веществом (рис. 4.54, *в*).

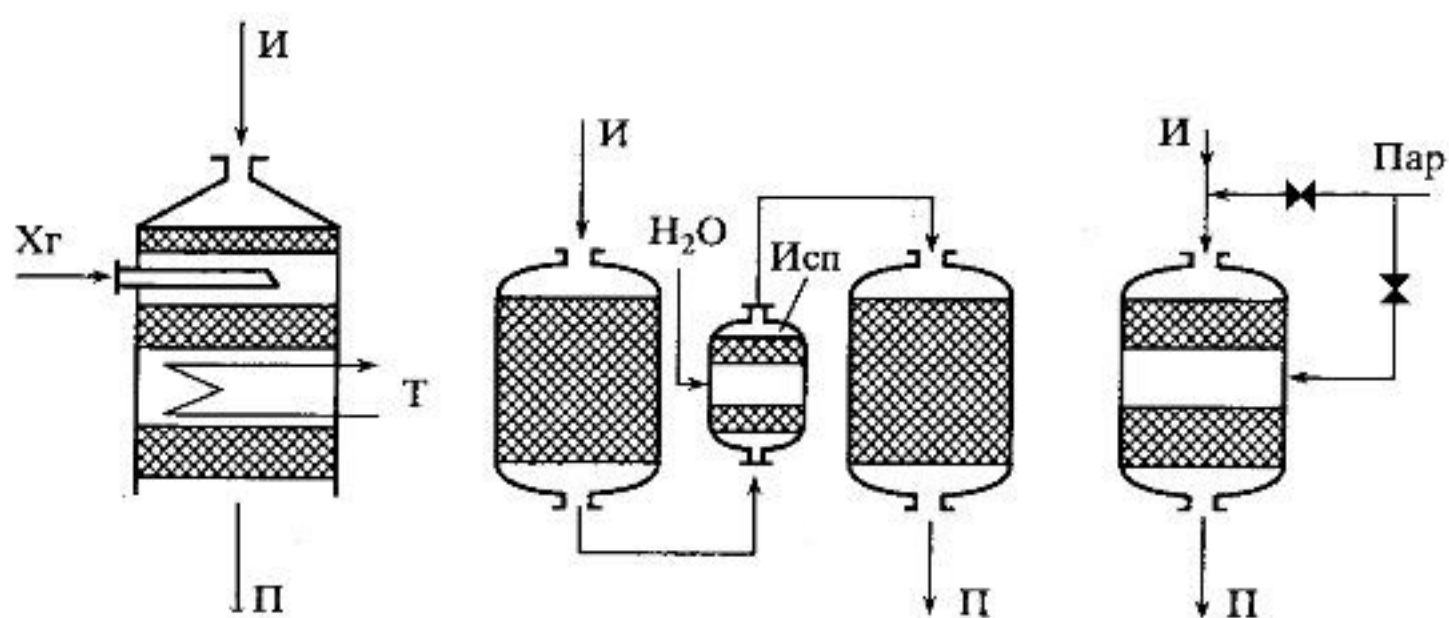


Рис. 4.54. Организация промежуточного теплообмена в многослойных реакторах и последовательности реакторов:

И — исходные вещества; П — продукты; Т — теплоноситель; Хг — холодный газ; Исп — испаритель

Многослойные реакторы и системы реакторов будут далее рассмотрены как часть химико-технологической системы.

4.10.2. Режимы идеального смешения периодический и идеального вытеснения с теплообменом

Как и для изотермического процесса, анализ процесса в реакторе с теплообменом будем проводить в рамках полученных моделей. Исходя из идентичности математических моделей процессов в реакторах идеального смешения периодического и идеального вытеснения для их изучения воспользуемся описанием процесса в режиме ИВ (4.89), (4.90), (4.91):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC}{d\tau} &= W(C, T); \\ c_p \frac{dT}{d\tau} &= Q_p r(C, T) - K_T F_{\text{уд}} (T - T_x); \\ \text{при } \tau = 0 \quad C &= C_H, \quad T = T_H. \end{aligned} \right\} \quad (4.117)$$

где C_H и T_H — концентрация исходного компонента и температура на входе в реактор соответственно.

Для периодического процесса в реакторе идеального смешения условное время есть астрономическое время $\tau \equiv t$. В случае протекания простой реакции, описываемой уравнением $W(C, T) = -r(C, T)$, перейдя к степени превращения $x = (C_0 - C)/C_0$, приведем систему (4.117) к виду

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{r(C, T)}{C_0}; \\ \frac{dT}{d\tau} &= \frac{Q_p C_0}{c_p} \frac{r(C, T)}{C_0} - \frac{K_T F_{\text{уд}}}{c_p} (T - T_x); \\ \text{при } \tau = 0 \quad x &= x_H, \quad T = T_H. \end{aligned} \right\} \quad (4.118)$$

Следует иметь в виду, что C_0 — начальная концентрация исходного компонента в непрореагировавшей смеси — и C_H не всегда одинаковы: они могут отличаться, если в реактор подается частично прореагировавшая смесь (тогда $x_H \neq 0$).

Выражение для *адиабатического разогрева* $Q_p C_0 / c_p = \Delta T_{\text{ад}}$ встречалось ранее [в разд. 4.7.1 — уравнение (4.78)]. Выразим отношение скорости реакции $r(C, T)$ к исходной концентрации C_0 через степень пре-

вращения $r(C, T)/C_0 = r(x, T)$ и обозначим соотношение для *параметра теплоотвода*:

$$K_T F_{уд}/c_p = B.$$

С этими обозначениями система (4.118) приобретает более стройный вид:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= r(x, T); \\ dT/d\tau &= \Delta T_{ад} r(x, T) - B(T - T_x); \\ \text{при } \tau = 0 \quad x &= x_n \quad T = T_n. \end{aligned} \right\} \quad (4.119)$$

В этой системе только три параметра служат для характеристики тепловых явлений в реакторе: $\Delta T_{ад}$, B и T_x . Если протекает сложная по схеме превращения реакция, то первые слагаемые правых частей дифференциальных уравнений системы (4.119) принимают вид:

$\sum_j r_j(x, T)$ и $\sum_j \Delta \hat{T}_{ад,j} r_j(x, T)$, где индекс j относится к j -ой частной реакции.

Анализ процесса. Несмотря на то, что аналитическое решение системы уравнений (4.119) в общем виде получить не удастся, проведем анализ процесса следующим образом.

В адиабатическом режиме теплообмена с окружающей средой (теплоносителем) нет, т.е. $B = 0$ и система (4.119) принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= r(x, T); \\ dT/d\tau &= \Delta T_{ад} r(x, T); \\ \text{при } \tau = 0 \quad x &= x_n \quad T = T_n. \end{aligned} \right\}$$

Разделим второе уравнение этой системы на первое, получаем $dT/dx = \Delta T_{ад}$, проинтегрировав которое в пределах от x_n до x и от T_n до T , находим разогрев реакционной смеси $(T - T_n)$ до достижения степени превращения x :

$$T - T_n = \Delta T_{ад}(x - x_n). \quad (4.120)$$

Если начальная реакционная смесь содержит только исходные вещества ($x_n = 0$) и реакция будет проведена до конца, до $x = 1$, то реакционная смесь нагреется на $(T - T_n) = \Delta T_{ад}$ — на величину адиабатического разогрева, что и отвечает определению $\Delta T_{ад}$.

Анализируя уравнение (4.120), из которого очевидна линейная связь x и T , можно прийти к выводу, что результат процесса (конечная

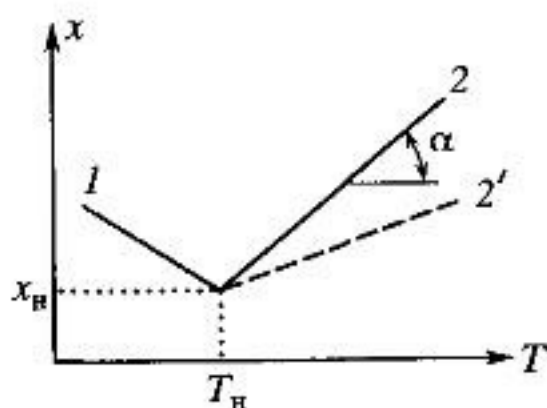


Рис. 4.55. Зависимость $x(T)$ для адиабатического процесса в режиме ИВ:

1 — эндотермическая реакция; 2, 2' — экзотермическая реакция (сплошная линия соответствует $\Delta T_{ад}$, штриховая — $\Delta T'_{ад} > \Delta T_{ад}$)

температура T) зависит от изменения состояния химически реагирующей системы (степени превращения x) и не зависит от пути превращения, от кинетики. Рассмотрим график, построенный в координатах « $T-x$ » (рис. 4.55), которым в дальнейшем будем пользоваться при анализе процесса в реакторе. Зависимость $x(T)$ адиабатического процесса представляет прямую линию с тангенсом угла наклона α , равным обратной величине адиабатического разогрева: $\operatorname{tg} \alpha = 1/\Delta T_{ад}$, причем для экзотермической реакции (кривая 2) наклон положительный ($Q_p > 0$ и $\Delta T_{ад} > 0$), а для эндотермической — отрицательный ($Q_p < 0$ и $\Delta T_{ад} < 0$). Чем больше $\Delta T_{ад}$ (вызванный, например, увеличением концентрации исходного реагента C_0), тем более пологий наклон приобретает зависимость $x(T)$, т.е. реакционная смесь будет сильнее разогреваться или охлаждаться (штриховая линия на рис. 4.55 для экзотермической реакции).

Изменение T и x с τ в ходе экзотермического и эндотермического процесса показано на рис. 4.56 и 4.57. Протекание реакции сопровождается ростом степени превращения x и увеличением (экзотермическая реакция — рис. 4.56) или уменьшением (эндотермическая реакция — рис. 4.57) температуры T . Максимальный разогрев достигается при

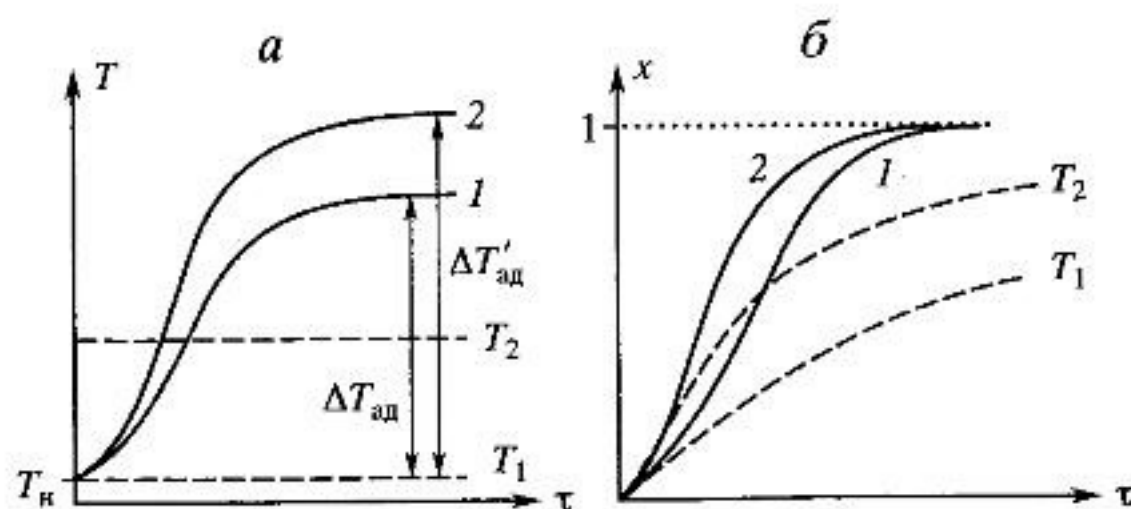


Рис. 4.56. Профили температуры T (а) и степени превращения x (б) в режиме ИВ; сплошные линии соответствуют экзотермическому адиабатическому процессу при $\Delta T_{ад}$ (1) и $\Delta T'_{ад} > \Delta T_{ад}$ (2); штриховые — изотермическому процессу при температурах T_1 и T_2 . Пояснение в тексте

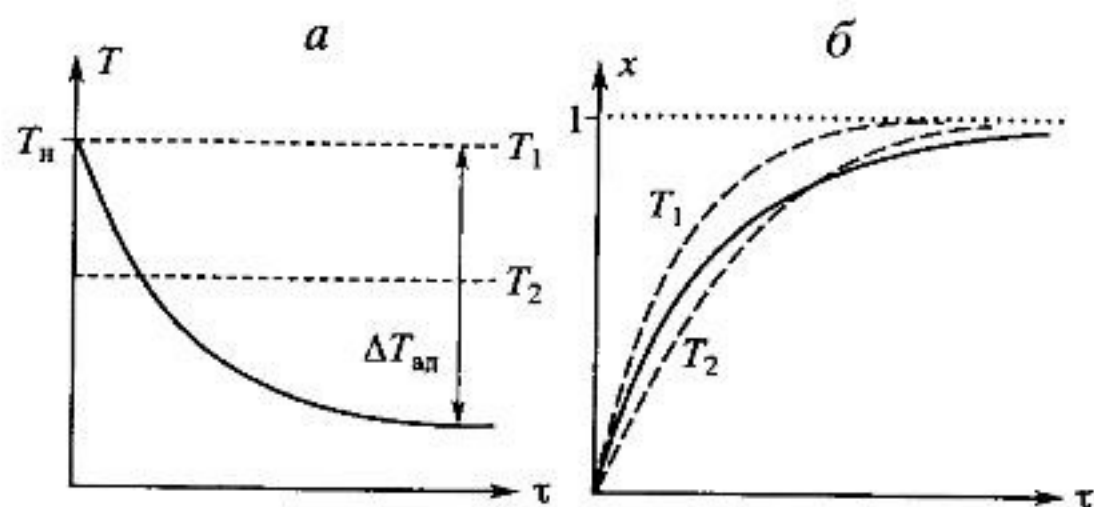


Рис. 4.57. Профили температуры T (а) и степени превращения x (б) в режиме ИВ; сплошные линии соответствуют эндотермическому адиабатическому процессу; штриховые — изотермическому процессу при температурах T_1 и T_2 . Пояснение в тексте

$x \rightarrow 1$ и равен $\Delta T_{ад}$. На зависимость влияет исходная концентрация, увеличение которой приводит к повышению $\Delta T_{ад}$, а следовательно и ускорению превращения (кривые 2 на рис. 4.56).

Сопоставление адиабатического процесса с изотермическим. Допустим, изотермический процесс осуществляется при температуре, не превышающей температуру адиабатического экзотермического процесса и превышающую ее — в эндотермическом процессе: $T_1 = T_n$. В первом случае изотермический процесс будет менее интенсивным, чем адиабатический, а во втором — большая степень превращения будет достигаться при меньшем времени реакции (штриховые линии T_1 на рис. 4.56 и 4.57). Если же температура изотермического процесса $T_2 > T_n$, то интенсивность изотермического процесса будет выше, чем адиабатического и это будет наблюдаться до тех пор, пока возрастающая в течение протекания экзотермической реакции температура не достигнет T_2 . В эндотермическом процессе при $T_2 < T_n$ картина будет обратной.

Если реакция обратимая, то общий характер зависимостей « x — τ » и « T — τ » сохраняется с отличием лишь в том, что процесс будет протекать только до равновесной степени превращения. Тогда максимальный разогрев будет равен $T - T_n = \Delta T_{ад} [x_p(T) - x_n]$, определить который можно из графика « T — x » (рис. 4.58), где построены зависимости $x_p(T)$ и $x(T)$ адиабатического процесса [см. уравнение (4.120)]. Пересечение этих линий соответствует максимальному разогреву в слое — ΔT_{max} , как это показано на этом графике.

Рассмотрим **процесс с теплоотводом**. Решение системы уравнений (4.119) возможно с помощью ЭВМ. Зависимости « T — τ », характерные для экзотермического и эндотермического превращений, имеют вид, показанный на рис. 4.59, а и в. Обычно температура входящей в

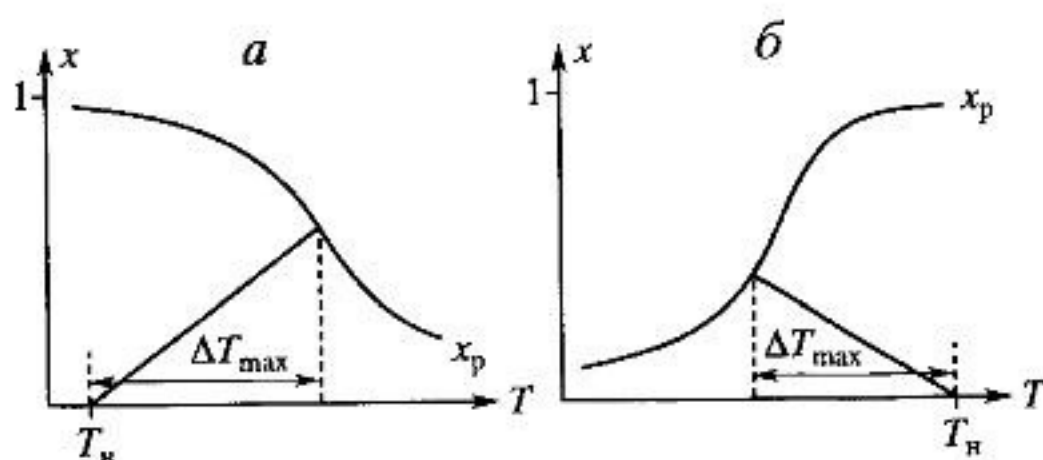


Рис. 4.58. К определению максимального адиабатического разогрева ΔT_{\max} при протекании обратимых экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций: x_p — равновесные степени превращения; прямые — адиабаты в режиме ИВ

реактор реакционной смеси T_n ниже температуры хладагента T_x . Предположим, что реакция не протекает и происходит только нагрев потока, температура которого будет постепенно приближаться к T_x (такое изменение $T(t)$ показано штриховой линией на рис. 4.59, а). Если же реакция протекает, то дальнейший рост температуры будет происходить быстрее за счет выделяемой в ходе теплоты (сплошная линия I на рис. 4.59, а) и по достижении T_x температура будет увеличиваться далее только за счет теплоты реакции. Интенсивность процесса, увеличивающаяся в начале процесса вместе с T , затем будет уменьшаться из-за расходования исходных реагентов, а теплоотвод увеличиваться вследствие возрастания его движущей силы — разности температур $(T - T_x)$. Температура достигает максимального значения, когда тепловыделение и теплоотвод сравниваются, после чего уменьшается до T_x при завершении реакции (сопоставьте изменение температуры и степени превращения — рис. 4.59, б). При протекании эндотермической реакции реакционная смесь будет прогреваться медленнее, чем в ее отсутствии, вследствие затраты теплоты на реакцию (ср. сплошную и штриховую линии на рис. 4.59, в).

Одним из наиболее важных моментов в контроле управления режимом реактора является соблюдение таких условий протекания процесса, при которых максимальное повышение температуры («горячая точка» реакционной смеси $T_{\text{гт}}$) не превышало бы значения температуры, допустимого в данном процессе. Сложность соблюдения этих условий обусловлена рядом причин. Во-первых, уменьшение температуры снижает интенсивность процесса. Во-вторых, положение «горячей точки» (расстояние от начала слоя катализатора) изменяется с изменением условий эксплуатации реактора. В-третьих, большая чувствительность «горячей точки» к условиям процесса, в результате чего даже небольшое их изменение приводит к значительному превышению значения максимальной температуры и может явиться причиной возникновения

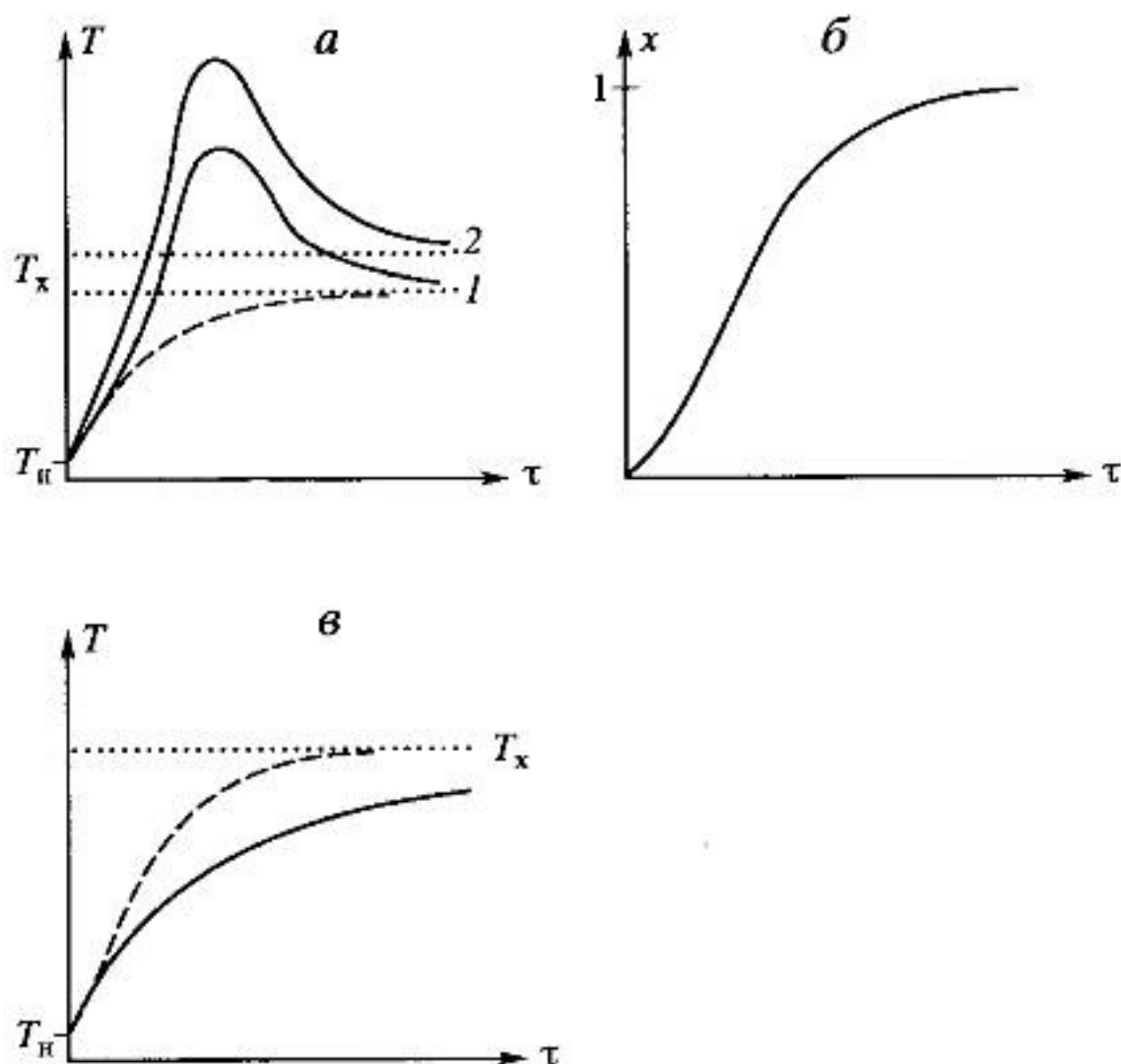


Рис. 4.59. Профили температуры T (а, в) и степени превращения x (б) в реакторе ИВ с теплообменом без реакции (штриховые линии) и при протекании (сплошные линии) экзотермической (а) и эндотермической (в) реакции

аварийной ситуации. На рис. 4.59, а кривыми 1 и 2 показано изменение профиля температуры с увеличением температуры теплоносителя: повышение T_x на 1 градус увеличивает $T_{\text{ст}}$ на несколько градусов.

Интерпретация результатов исследования модели на реальный объект. Исследованная модель описывает процесс в реакторах идеального вытеснения и периодическом идеального смешения. В первом случае зависимости $x(\tau)$ и $T(\tau)$ описывают изменение степени превращения и температуры по длине реактора, не меняющиеся во времени протекания реакции. Во втором — изменение во времени x и T , распределение которых по объему реактора в каждый момент времени одинаково.

4.10.3. Температурный режим в проточном реакторе идеального смешения

Анализ процесса. Математически процесс в проточном реакторе идеального смешения описывается уравнениями (4.87), (4.88).

Используя введенные параметры $\Delta T_{ад}$ и B , а также выражение $r(x, T)$, преобразуем систему этих уравнений, как было сделано для модели идеального вытеснения:

$$\left. \begin{aligned} x/\tau &= r(x, T); \\ (T - T_n)/\tau &= \Delta T_{ад} r(x, T) - B(T - T_x). \end{aligned} \right\} \quad (4.121)$$

В адиабатическом режиме (параметр теплоотвода $B = 0$):

$$\left. \begin{aligned} (x - x_n)/\tau &= r(x, T); \\ (T - T_n)/\tau &= \Delta T_{ад} r(x, T). \end{aligned} \right\} \quad (4.122)$$

Разделив второе уравнение на первое, получим линейное соотношение между x и T : $(T - T_n) = \Delta T_{ад}(x - x_n)$, совпадающее с уравнением (4.120), выведенного для режима идеального вытеснения. Таким образом, разогрев реакционной смеси $(T - T_n)$ не зависит от пути превращения — в режиме смешения или вытеснения.

Температура и степень превращения в реакторе будут иметь ступенчатое распределение (рис. 4.60, *a* и *б*), подобное таковому в изотермическом режиме (см. разд. 4.9.2, рис. 4.44). Кривые $T(\tau)$ и $x(\tau)$ есть графическое отображение функции (4.120), и эти зависимости надо представлять как набор значений x и T , устанавливающихся в различных реакторах. В координатах « T – x » режим процесса в реакторе будет описываться линией, соединяющей две точки между исходным состоянием смеси при x_n, T_n и конечным, определенным заданным τ (рис. 4.60, *в*), т.е. последовательность точек при разных τ будет лежать на прямой адиабаты $T = T_n + \Delta T_{ад}(x - x_n)$, показанной на рис. 4.60, в штриховой линией.

Число стационарных режимов. Проанализируем решение системы (4.122) в случае протекания реакции первого порядка и $x_n = 0$:

$$\left. \begin{aligned} x/\tau &= k(T)(1 - x); \\ (T - T_n)/\tau &= \Delta T_{ад} k(T)(1 - x). \end{aligned} \right\} \quad (4.123)$$

В представленном виде подчеркивается, что константа скорости реакции k зависит от температуры T . Теперь перейдем от системы двух уравнений к одному, для чего из первого уравнения системы (4.123) выразим x как функцию T : $x = k(T)\tau/(1 + k(T)\tau)$, и подставим во второе уравнение (4.123):

$$\underbrace{T - T_0}_{q_r} = \underbrace{\Delta T_{ад} \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}}_{q_p} \quad (4.124)$$

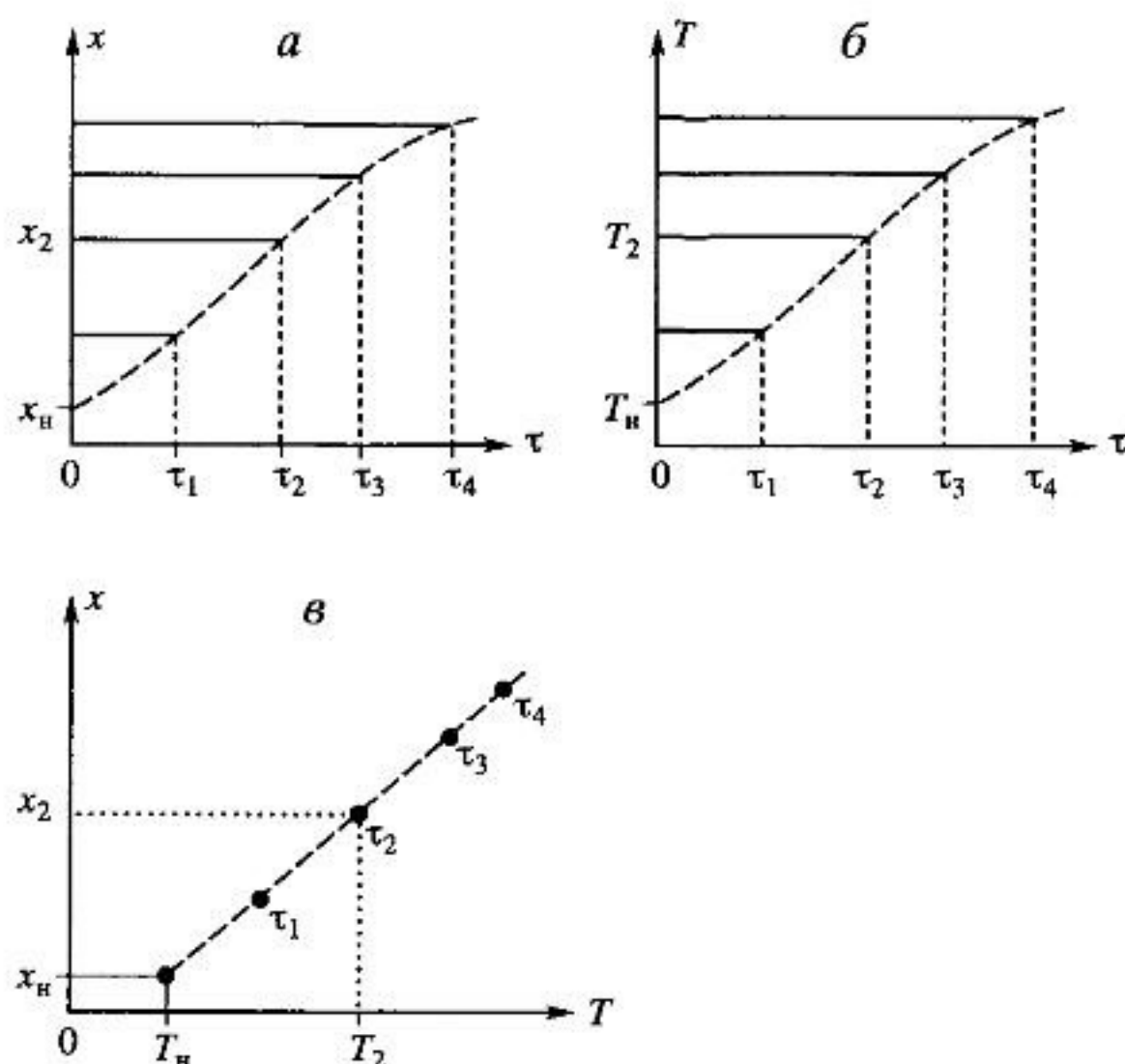


Рис. 4.60. Профили степени превращения $x(\tau)$ (а) и температуры $T(\tau)$ (б) и график « $T-x$ » (в) для проточных реакторов ИС с различными значениями условного времени τ (реакция экзотермическая)

Если заменить T на T_H и $k(T)\tau$ на $k(T)/\beta$, то уравнение (4.124) будет полностью совпадать с уравнением (4.80), описывающем неизотермический процесс на поверхности твердой частицы в гетерогенном процессе, которое было проанализировано в разделе 4.7.2 о критических тепловых явлениях в гетерогенном процессе. Решение уравнения (4.80), как и уравнения (4.124), имеет 1 или 3 корня, а, следовательно, в проточном адиабатическом реакторе идеального смешения возможно существование одного или трех стационарных режимов процесса (рис. 4.61, а). Положительная обратная связь между тепловыделением в реакторе и отводом теплоты из него с нагретым прореагировавшим потоком обуславливают возможность появления неоднозначных стационарных режимов.

Низкотемпературный режим 1 характеризуется небольшими степенями превращения в реакторе. Наиболее полное превращение осуществляется в режиме 3, когда температура в реакторе достигает значения, равного адиабатическому разогреву. Самым привлекательным является среднетемпературный режим 2, для проверки условий реа-

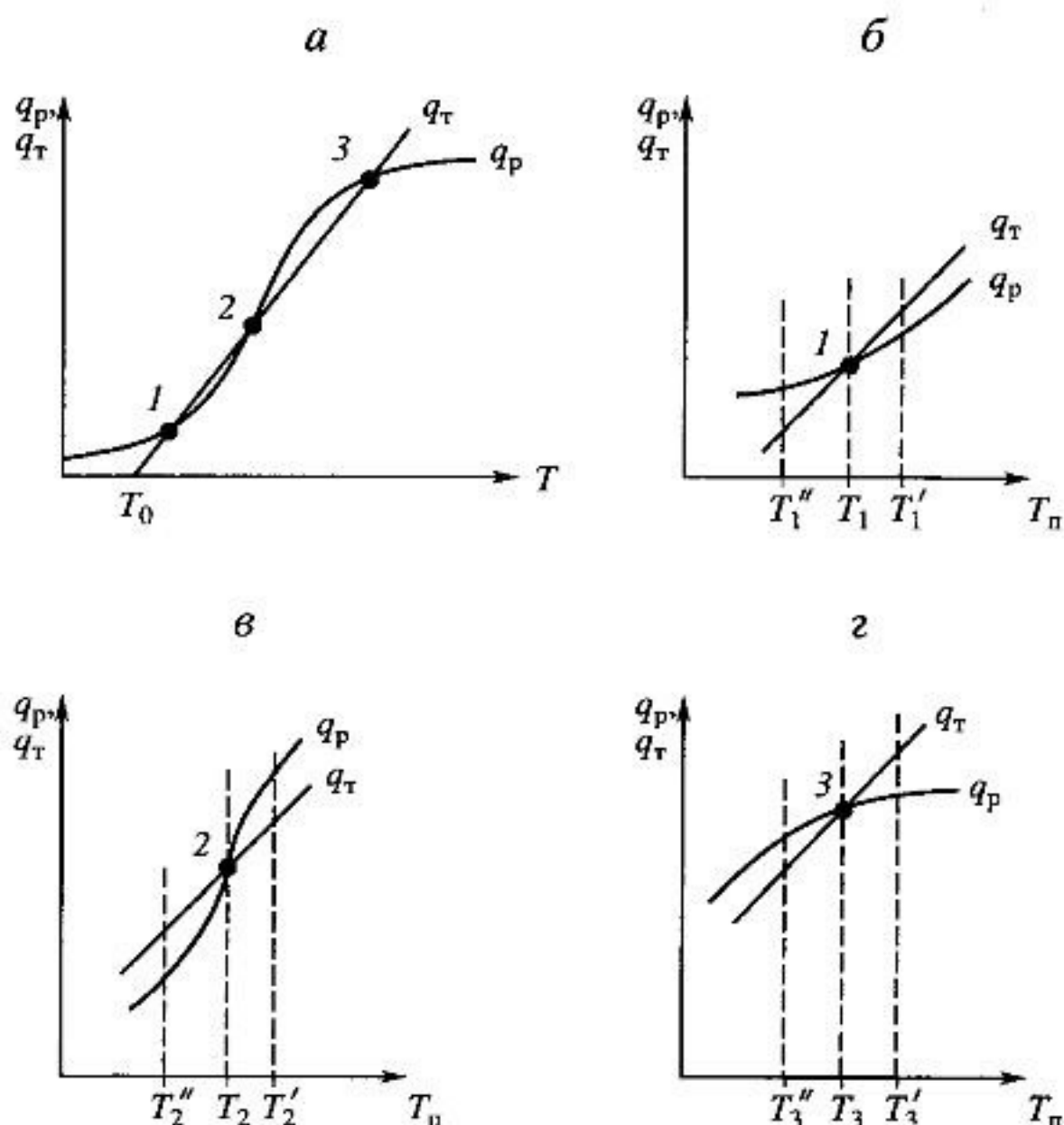


Рис. 4.61. К определению устойчивости стационарных режимов в проточном реакторе ИС. Пояснения см. в тексте

лизации которого рассмотрим свойства всех стационарных режимов.

Устойчивость стационарных режимов. Допустим процесс находится в стационарном режиме 1 (рис. 4.61, б), которому соответствует температура в реакторе T_1 . Увеличение T , вызванное какой-либо причиной, до T'_1 , приводит к повышению и тепловыделения q_p , и теплоотвода q_r , причем q_r возрастет больше, чем q_p . Если источник возмущения будет устранен, то преобладающий теплоотвод (q_r) приведет к снижению температуры и режим самопроизвольно вернется в первоначальное состояние с температурой T_1 . Если температура в реакторе уменьшится до T''_1 , то тепловыделение q_p станет больше теплоотвода q_r и реактор будет разогреваться до температуры стационарного режима T_1 . Аналогичная ситуация будет наблюдаться и в высокотемпературном стационарном состоянии 3 (рис. 4.61, г). Такие стационарные состояния, в которых выполняется условие

$$dq_p/dT_n < dq_r/dT_p$$

называются устойчивыми. В среднетемпературном режиме 2 (рис. 4.61, в) повышение температуры от T_2 до T'_2 вызовет более сильное возрастание тепловыделения q_p , нежели теплоотвода q_r , что приведет к дальнейшему увеличению температуры в реакторе вплоть до установления высокотемпературного стационарного состояния. Результатом понижения температуры до T''_2 будет дальнейшее остывание реактора, вплоть до достижения низкотемпературного состояния. И подобное нарушение среднетемпературного режима будет происходить при любых малых изменениях T , первоначальный стационарный режим самопроизвольно восстанавливаться не будет. Такой режим называется неустойчивым. Для него $dq_p/dT > dq_r/dT$.

Устойчивое стационарное состояние характеризуется самопроизвольным восстановлением первоначального состояния системы, нарушение которого вызвано внешним возмущением.

Неустойчивое стационарное состояние после внесения в него возмущения самопроизвольно не восстанавливается.

Таким образом, среднетемпературный режим в практике не реализуется.

Процесс с теплоотводом. Рассмотрим влияние теплоотвода на возможное число существования стационарных режимов. При протекании реакции первого порядка приведем систему (4.121) к виду, как это сделано в преобразовании уравнения (4.124):

$$\underbrace{T - T_0}_{q_r} = \frac{\Delta T_{ад}}{1 + B\tau} \cdot \underbrace{\frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau}}_{q_p} \quad (4.125)$$

(для принципиального упрощения анализа принято $T_x = T_n$).

Из выражения (4.125) следует, что наличие теплоотвода эквивалентно уменьшению величины адиабатического разогрева $\Delta T_{ад}$, т.е. вследствие осуществления теплоотвода максимальный разогрев в реакторе будет меньше адиабатического и равен $\Delta T_{ад}/(1 + B\tau)$. На рис. 4.62 сплошными линиями показаны зависимости $q_p(T)$ и $q_r(T)$ в адиабатическом режиме ($B = 0$), а штриховыми – в режиме с теплоотводом ($B \neq 0$); в последнем случае s-образная кривая $q_p(T)$ более пологая. Из графика видно, что при некотором значении параметра B станет возможной реализация только одного стационарного режима. Наличие теплоотвода к постороннему теплоносителю в проточном реакторе идеального смешения позволит реализовать стационарный режим процесса в нем для практически любой степени превращения.

Неоднозначность и неустойчивость стационарных режимов проявляется при масштабном переходе от лабораторных исследований к промышленному реактору. Вследствие больших тепловых потерь, вы-

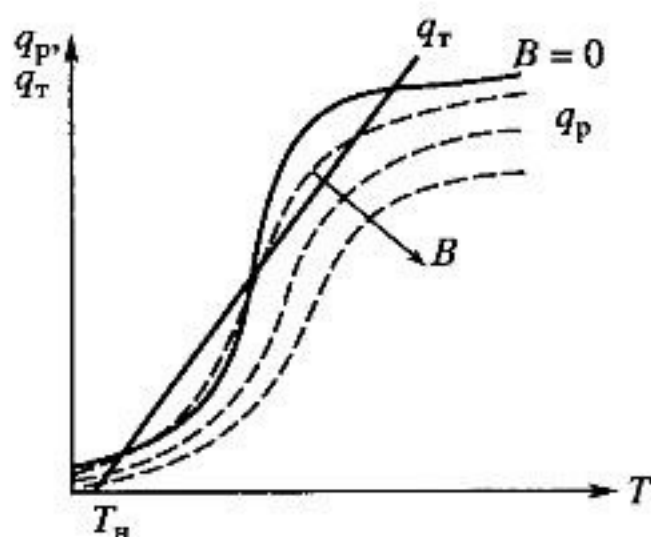


Рис. 4.62. К определению числа стационарных режимов в проточном реакторе ИС в адиабатическом режиме (сплошные линии) и с теплоотводом (штриховые) при различных значениях параметра теплоотвода B , значения которого растут по направлению стрелки

званных малым масштабом лабораторного реактора, температуру приходится поддерживать искусственно, при этом практически любой режим является устойчивым. Однако в промышленном реакторе режим, подобранный по лабораторным испытаниям, по этой причине может быть не реализуем.

4.10.4. Сопоставление адиабатического процесса в проточных режимах идеального смешения и вытеснения

В разделе 4.9.3. было показано, что изотермический процесс, реализуемый в режиме идеального вытеснения, более интенсивен по сравнению с режимом смешения. Проведем сопоставление адиабатических процессов, осуществляемых в этих же режимах. Предположим, что в режиме ИС реализуются все возможные степени превращения и сопоставим интенсивности процессов по зависимостям « x – t », полученных при одинаковых параметрах и условиях. Соответствующие зависимости для экзотермического процесса приведены на рис. 4.63. Напомним, что в режиме идеального смешения процесс протекает при конечных (температура и концентрации) условиях, тогда как в режиме идеального вытеснения условия протекания процесса в ходе превращения меняются от начальных до конечных. Следовательно, по сравнению с режимом ИС в режиме ИВ средняя концентрация исходных веществ больше, а средняя температура – меньше. Температурное влияние на скорость превращения – положительное и более сильное, чем отрицательное влияние концентрации. Объясним это на следующем примере. Пусть $T_n = 500$ К, $\Delta T_{ад} = 200$ град, $x = 0,5$. Средние условия протекания процесса в режиме ИВ: $x_{ИВ} \approx 0,25$; $T_{ИВ} \approx \Delta T_n + T_{ад} x_{ИВ} \approx 550$ К. В режиме ИС: $x = 0,5$; $T \approx T_n + \Delta T_{ад} x = 600$ К. Скорость реакции, пропорциональная $(1 - x)$, в режиме ИВ будет в 1,5 раза выше, чем в режи-

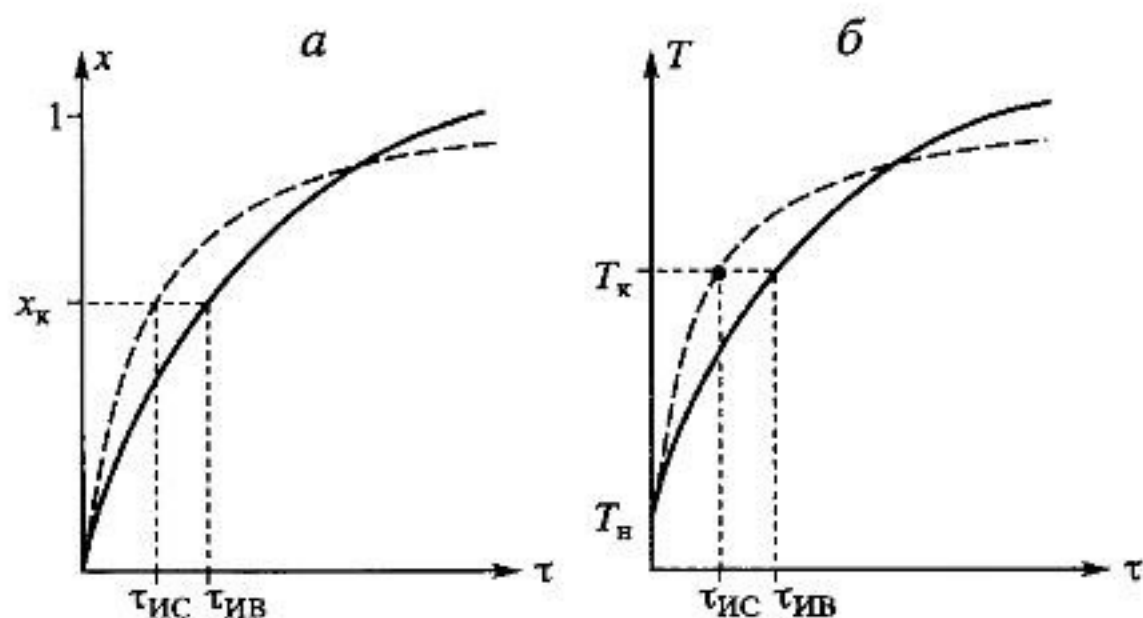


Рис. 4.63. Зависимость $x(\tau)$ (а) и $T(\tau)$ (б) в проточных реакторах идеального вытеснения (сплошные линии) и смешения (штриховые) в экзотермическом адиабатическом процессе

ме ИС. Но разница в температуре в 50 градусов, приводящая к выигрышу в скорости реакции для ИС примерно в 10 раз, покрывает «концентрационные» потери. Таким образом, режим идеального смешения более интенсивен, чем режим идеального вытеснения: для достижения одинаковой степени превращения необходимое условное время для протекания реакции в реакторе, работающем в режиме ИС, меньше. Лишь при достаточно больших степенях превращения, когда влияние концентрационного фактора будет преобладающим, интенсивность процесса в режиме ИС падает и даже уступает в ней режиму ИВ. Это отражено на рис. 4.63: при малых значениях превращения, совершающееся в режиме ИС (штриховые линии), больше, чем в режиме ИВ; при больших (вблизи полного превращения) интенсивнее режим ИВ.

Эндотермический процесс сопровождается охлаждением реакционной смеси. Средняя температура в режиме ИВ выше, чем при идеальном смешении, и поэтому адиабатический эндотермический процесс всегда протекает интенсивнее в режиме идеального вытеснения.

4.10.5. Автотермический реактор

На рис. 4.64 показан один из вариантов трубчатого реактора с отводом теплоты из реакционной зоны. Роль теплоносителя выполняет исходная реакционная смесь, которая подается в трубки реактора и нагревается выделяющейся теплотой экзотермической реакции. Температуру в трубках обозначим T_1 . Пройдя трубки, поток нагревается до температуры T_0 и направляется в межтрубное пространство, где на катализаторе протекает реакция. Температура в зоне реакции T . Выделяющаяся теплота отводится через стенку к «холодильнику», теплоноси-

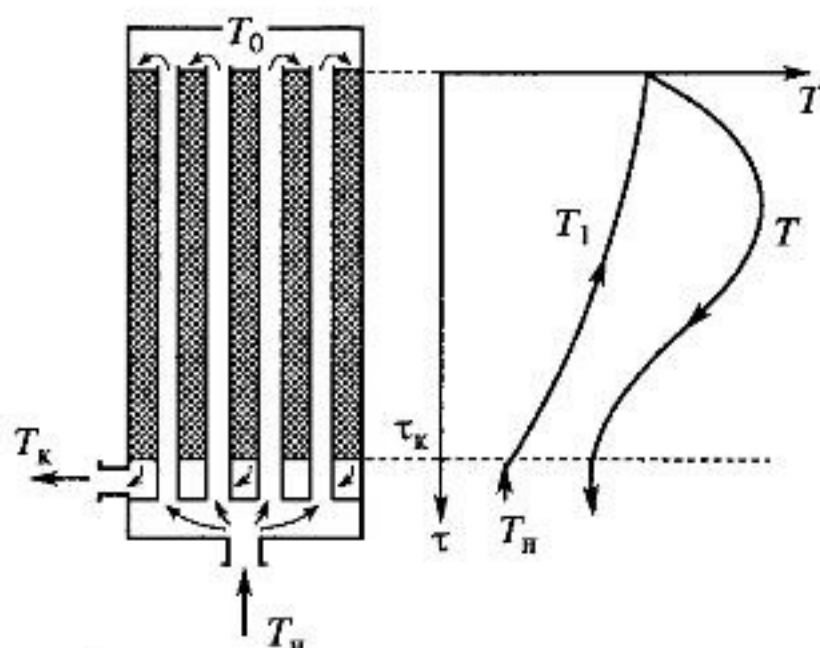


Рис. 4.64. Схема автотермического реактора и профиль температуры в нем

телем в котором является входящая реакционная смесь. Такая схема реактора используется, например, в синтезе аммиака.

Математическая модель процесса. Процесс в реакционной зоне — в межтрубном пространстве, описывается системой уравнений (4.119). Нагрев реакционной смеси в трубках представлен уравнением:

$$-c_p dT_1/d\tau_1 = -K_T F_{уд1} (T_1 - T), \quad (4.126)$$

где $\tau_1 = v_1/V_0$ — условное время пребывания потока в трубках; v_1 — объем трубок; $F_{уд1} = F_T/v_1$ — поверхность теплообмена, отнесенная к единице объема трубок;

Уравнение (4.126) аналогично второму уравнению системы (4.117). В нем отсутствует первое слагаемое в правой части, что соответствует тому, что реакция в трубках не протекает, а, следовательно, $r(C, T) = 0$. В левой части стоит знак «минус» — направление нагреваемого потока противоположно его движению в слое катализатора. Значение температуры в трубках T_1 заменяют T , а теплообмен происходит с потоком, имеющим температуру T вместо T_x . Перейдем от переменных τ_1 и параметра $F_{уд1}$, входящих в уравнение (4.126), к $\tau = v_p/V_0$ и $F_{уд} = F_T/v_p$, представляющих реакционное пространство, и преобразуем последнее к виду:

$$c_p dT_x/d\tau = -K_T F_{уд} (T_x - T).$$

Полученное уравнение вместе с системой уравнений (4.119) описывает процесс в автотермическом реакторе:

$$\left. \begin{aligned} dx/d\tau &= r(x, T); \\ dT/d\tau &= \Delta T_{ад} r(x, T) - B(T - T_1); \\ dT_1/d\tau &= -B(T - T_1); \\ \text{при } \tau = 0 \quad T &= T_1, \quad x = x_n; \\ \text{при } \tau = \tau_k \quad T_1 &= T_n. \end{aligned} \right\} \quad (4.127)$$

В этой системе уравнений направление координаты τ совпадает с движением потока в реакционной зоне.

Граничные условия в системе (4.127) заданы на противоположных концах трубок. Первое граничное условие показывает, что поток, вышедший из трубок, тут же, без изменения температуры ($T_1 = T$ — условие стыковки), направляется в реакционное пространство, где претерпевает химическое превращение, и для него начальное превращение: $x = x_n$. Второе граничное условие определено на выходе из реакционной зоны, при $\tau = \tau_k$. В этом же сечении в трубки входит исходный поток с температурой T_n , т.е. $T_1 = T_n$.

Несмотря на то, что в реакционной зоне процесс протекает с теплоотводом, в целом он считается адиабатическим, поскольку в системе отсутствует посторонний теплоноситель, а разность температур между входным и выходным потоками равна адиабатическому разогреву $\Delta T_{ад} x$. Такой режим и реактор называют *автотермическими*.

Неоднозначность стационарных режимов. В этом реакторе хорошо прослеживается положительная обратная связь по теплообмену между выходящим и входящим потоками. Допустим, что по каким-либо причинам, например, вследствие временного увеличения концентрации тепловыделение повысится, температура в межтрубном пространстве увеличится, и исходная реакционная смесь будет подогреваться сильнее. В свою очередь, это вызовет увеличение скорости реакции и дополнительное тепловыделение. Подогрев исходной смеси станет еще больше. Скорость реакции опять возрастет, и если тепловыделение будет возрастать сильнее, чем теплоотвод, то возмущение будет нарастать со временем. Изменение температурного режима прекратится, при достижении почти полного превращения при высоких температурах процесса, т.е. при установлении нового стационарного режима. Прежний режим может не восстановиться, даже если будет убран источник возмущения. Такое поведение процесса при наличии положительной обратной связи встречалось раньше — в неизотермическом гетерогенном процессе (разд. 4.7.2) и в проточном реакторе идеального смешения (разд. 4.10.3). Неоднозначность стационарного режима в автотермическом реакторе помогают наглядно продемонстрировать рис. 4.65, а и б. В одном из стационарных режимов (низкотемпературном) будут реализованы небольшие степени превращения, с помощью другого можно будет полностью превратить исходную смесь, но тогда процесс будет сопровождаться очень большим перегревом, величина которого может быть в несколько раз больше адиабатического разогрева. Средний, наиболее выгодный режим является неустойчивым и потому не реализуемым. Однако неоднозначность режимов возможна не при всех условиях. На рис. 4.65, в показана зависимость стационарной температуры на входе в слой катализатора T_0 от температуры на входе в ре-

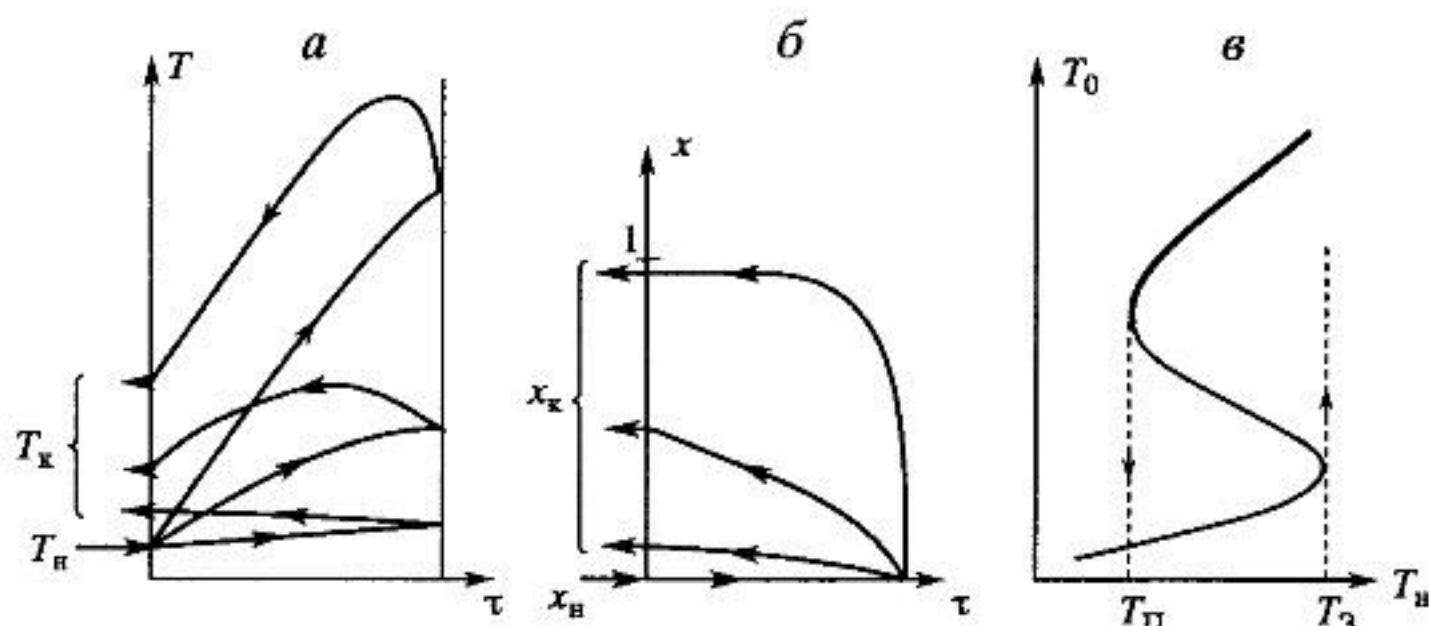


Рис. 4.65. Стационарные режимы в автотермическом реакторе. Пояснения см. в тексте

актор T_n . Попадая в интервал значений входных температур от T_n до T_z , в системе могут реализоваться три стационарных режима, вне этого интервала — лишь один, причем при $T_n < T_n$ устанавливается низкотемпературный режим, а при $T_n > T_z$ — высокотемпературный. Если же процесс будет реализован в высокотемпературном режиме (выделено жирной линией на рис. 4.65, в) и начальная температура снижается до T_n , то процесс «затухает» — температура необратимо снизится в направлении стрелки и для вывода на прежний режим потребуется специально разогревать реактор. Такие явления действительно имеют место в реакторе синтеза аммиака.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Расскажите о различных способах организации теплообмена в химическом реакторе.
2. Какие температурные режимы протекания реакции и тепловые режимы процесса могут существовать в реакторе? Покажите схемы реакторов, в которых осуществляются такие режимы.
3. Постройте модель процесса идеального вытеснения с теплоотводом из зоны реакции. От каких параметров зависят показатели процесса?
4. Что такое величина адиабатического разогрева? Почему этот параметр лучше характеризует влияние реакции на температурный режим технологического процесса, чем теплота реакции?
5. Как будет меняться степень превращения и температура в реакторе идеального вытеснения при протекании адиабатического процесса. Сопоставьте эти изменения с изотермическим процессом.

6. В каком режиме адиабатического реактора (идеального вытеснения или идеального смешения) температура на выходе будет больше? Обоснуйте ответ.
7. Производительность какого из реакторов будет больше: идеального вытеснения или идеального смешения при протекании адиабатического процесса? Обоснуйте ответ.
8. Как меняется температура в трубчатом реакторе с теплообменом, осуществляемом через стенку при протекании: а) экзотермической реакции; б) эндотермической реакции?
9. В чем особенность температурного режима в проточном реакторе идеального смешения при протекании адиабатического процесса?
10. Что такое стационарный режим, устойчивый стационарный режим? В каком типе реактора может проявиться явление неустойчивости стационарного режима?
11. Как организован процесс в автотермическом реакторе? В чем особенность его режима?

4.11. ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В РЕАКТОРЕ

Оптимальный означает «наилучший». И когда говорят: «оптимальный режим», «оптимальный реактор», — следует пояснить: в каком смысле наилучший, какой показатель имеет наилучшее значение. Поскольку такие показатели могут быть различны: объем реактора, степень превращения, выход продукта, селективность процесса и т.д., то и задач определения оптимального режима также может быть несколько в зависимости от того, какой показатель оптимизируют. Задача оптимизации возникает почти на каждом этапе разработки процесса и реактора. Например, при разработке или выборе катализатора определяют такую оптимальную пористую структуру, которая могла бы обеспечить максимальную скорость превращения на зерне катализатора; при выборе реактора подбирают оптимальные конструктивные размеры, обеспечивающие минимизацию общих затрат на него, а затем определяют оптимальные концентрации и температуру, обеспечивающие максимальное превращение или выход продукта и т.д. Оптимизация химических процессов и реакторов — многовариантная задача.

Оптимизация — нахождение экстремального (минимального или максимального) значения некой функции (критерия оптимизации) в допустимой области изменения переменных этой функции, определяемой математическими уравнениями и неравенствами.

Когда, проводя эксперименты или расчеты процесса, указывают, что такой-то вариант — оптимальный, — это, строго говоря, не так. Выбранный вариант лучше других удовлетворяет (не редко интуитивно)

каким-то требованиям или желаниям разработчика. Но это — еще не оптимизация.

Оптимизация как математическая процедура включает постановку (формулировку) задачи и ее решение.

Постановка задачи оптимизации предусматривает следующее.

1. Установить *критерий оптимизации* F , экстремальное значение которого необходимо найти. В зависимости от этапа исследования или разработки могут быть выбраны *различные критерии*. Однако в каждом рассматриваемом случае должен быть *один критерий*, ибо несколько критериев, как правило, несовместимы. Например, невозможно одновременно обеспечить максимальное превращение и минимальный объем реактора (два критерия оптимизации). Для первого условия надо иметь очень большой реактор, а для второго — небольшую степень превращения.

2. Выбрать переменные, от изменения значений которых критерий F принимает экстремальное значение. Это могут быть условия процесса и/или его параметры, которые можно менять. Их называют *управляющими параметрами*, обозначим их — u .

3. Установить математическую связь критерия оптимизации F с управляющими параметрами u , т.е. получить зависимость $F(u)$. Кроме управляющих переменных функция $F(u)$ может зависеть и от других переменных x , так что критерий оптимизации обычно представлен функциональной зависимостью $F(x, u)$. Например, при получении максимум выхода продукта E (тогда $E \equiv F$), выбирая соответствующее (оптимальное) значение τ , необходимо помнить, что τ зависит от концентрации реагентов, участвующих в процессе ($C \equiv x$), т.е. $F(x, u) \equiv E(C, \tau)$.

4. Определить ограничения, накладываемые на переменные, которые представляют в виде неравенств:

$$u_{\min} \leq u \leq u_{\max}; \quad x_{\min} \leq x \leq x_{\max}. \quad (4.128)$$

Например, температура не может превышать допустимую по условиям термостойкости материала ($T \leq T_{\max}$), концентрация не должна находиться в области ее самовоспламенения ($C_{\text{вн}} < C < C_{\text{вв}}$, где $C_{\text{вн}}$, $C_{\text{вв}}$ — нижняя и верхняя концентрационная границы воспламенения), селективность не может быть ниже заданной ($S \geq S_{\min}$) и т.д.

Таким образом, задача оптимизации выглядит так:

$$F(x, u) = \text{extr}(u) \quad (4.129)$$

с ограничениями (4.128).

Эти уравнения есть общая постановка задачи оптимизации.

Решение задачи оптимизации — определение значений u , при которых выполняется условие (4.129) при ограничениях (4.128). В самом общем случае решение ищут через определение экстремума функции

$$dF(x, u)/du = 0.$$

Однако явное решение этого уравнения не всегда удается получить и иногда невозможно получить даже аналитическое решение для производной. Как правило, для этого прибегают к численным методам оптимизации, используя ЭВМ, суть которых сводится к подбору по определенным правилам (алгоритму) таких значений u , при которых с допустимой точностью достигается условие (4.129). Но это — предмет другой дисциплины.

Рассмотрим несколько задач оптимизации с целью дальнейшего анализа процесса в химическом реакторе.

Теоретическая оптимизация. Получив описание химического процесса (главным образом его кинетическую модель), проводят теоретическую оптимизацию. Скорость превращения зависит от концентрации реагентов и температуры. В ходе превращения состав реакционной смеси меняется, и возникает задача — каким образом нужно менять температуру по мере протекания реакции, чтобы получить заданное превращение с максимальной интенсивностью. Критерием оптимизации является τ , управляющим параметром — T , и в наиболее интенсивном режиме идеального вытеснения:

$$F(u) \equiv \tau(T) = \int_0^x \frac{dx}{r(x, T)}; \quad T \leq T_{\max}.$$

Простые необратимые и обратимые реакции. В процессе, с протеканием простой реакции концентрации компонентов меняются в соответствии со стехиометрией, и состав реакционной смеси определяется *единственной независимой* переменной — степенью превращения x ключевого компонента, т.е. не связанной с другими переменными. Такой процесс называют *несвязанным процессом*. Максимальная интенсивность процесса (минимальное τ) будет достигаться, если скорость превращения r будет максимальной при каждом значении x .

Скорость простой необратимой реакции возрастает с температурой (рис. 4.8, *а*), и максимально возможная скорость реакции при любой степени превращения будет достигаться при максимально допустимой температуре T_{\max} , определяемой конкретным процессом. Это и есть оптимальная температура процесса: $T_{\text{опт}} = T_{\max}$ при любой степени превращения (рис. 4.66, *а*).

Скорость обратимой эндотермической реакции также возрастает с температурой при любой степени превращения (рис. 4.12, *а*), максимально возможная скорость реакции будет достигаться также при максимально допустимой температуре T_{\max} при всех степенях превращения: $T_{\text{опт}} = T_{\max}$ (рис. 4.66, *б*). Однако, в этом процессе возникает ограничение по достижению некоторых степеней превращения — x не может превысить равновесное значение x_p , достигаемое при макси-

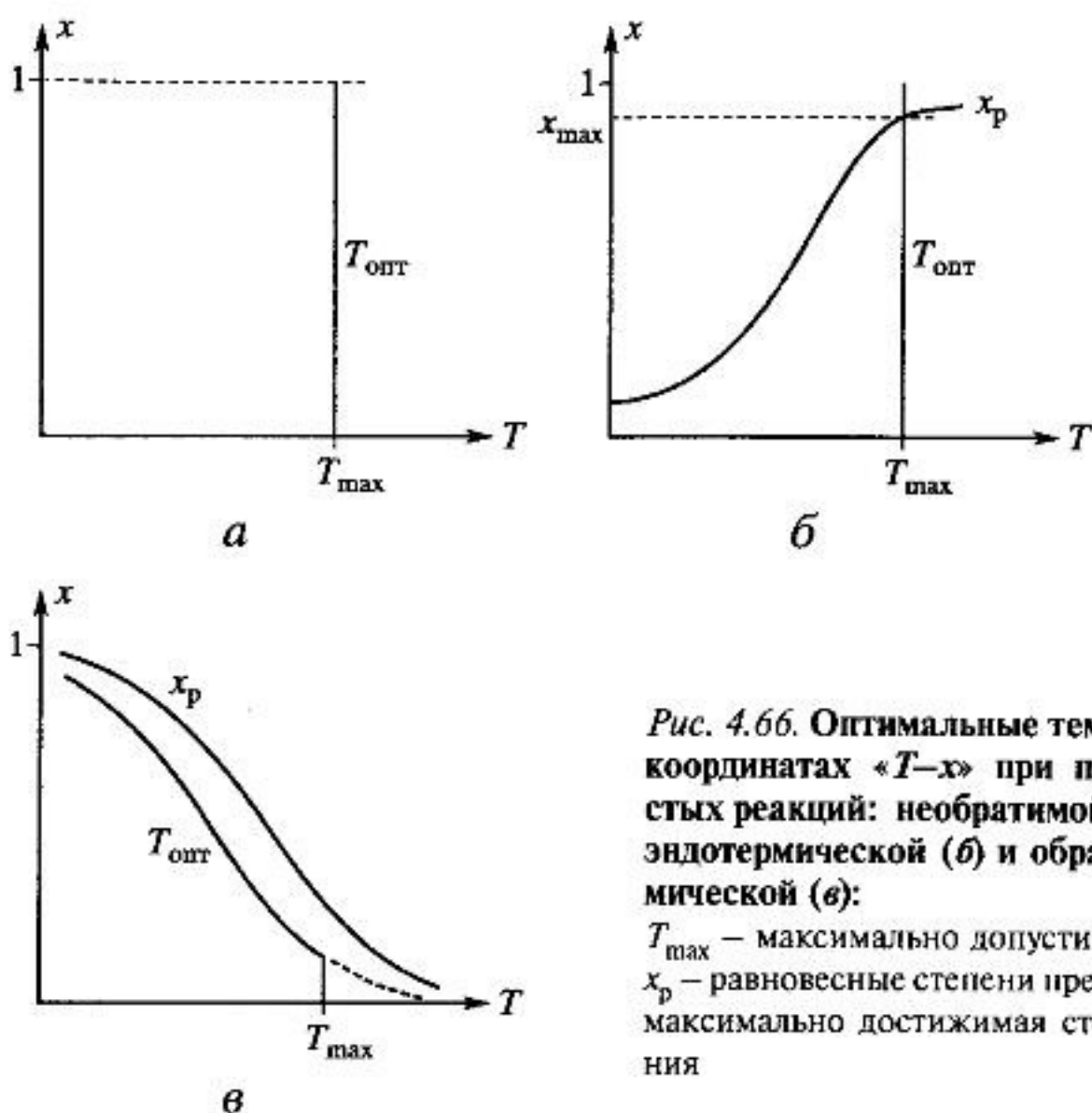


Рис. 4.66. Оптимальные температуры $T_{\text{опт}}$ в координатах « T – x » при протекании простых реакций: необратимой (а), обратимой эндотермической (б) и обратимой экзотермической (в):

T_{max} — максимально допустимая температура; x_p — равновесные степени превращения; x_{max} — максимально достижимая степень превращения

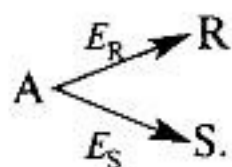
мальной температуре. Максимально достигаемая степень превращения x_{max} в оптимальном температурном режиме определяется пересечением T_{max} с x_p на графике « T – x » (рис. 4.66, б).

Скорость обратимой экзотермической реакции имеет экстремальную зависимость от температуры — для каждой степени превращения существует определенная температура $T_{\text{опт}}$, при которой скорость реакции максимальна (рис. 4.11, а). Значения $T_{\text{опт}}$ уменьшаются с увеличением x (рис. 4.11, б). При ограничении на температуру процесса ($T \leq T_{\text{max}}$) вначале, при малых степенях превращения, $T_{\text{опт}}$ равна T_{max} , а затем она уменьшается, как показано сплошной линией на рис. 4.66, в. Если ограничения на температуру процесса нет, то при малых степенях превращения $T_{\text{опт}}$ будет меняться так, как показано на рис. 4.66, в штриховой линией.

Для **сложной схемы превращения** при определении максимальной интенсивности следует добавить ограничение на селективность процесса по компоненту (например, R): $S_R \geq S_{\text{min}}$. В рассматриваемых здесь последовательной и параллельной схемах превращения, в которых частные реакции являются необратимыми, максимальная интенсивность процесса будет наблюдаться при T_{max} . Однако условие на се-

лективность при этом может не выполняться. Это — *связанный процесс*, который характеризуется взаимосвязью его показателей (x и S). Корректное решение такой задачи оптимизации возможно с применением специального математического аппарата, поэтому здесь сразу приведем конечный результат и проанализируем характер изменения оптимальной температуры с глубиной превращения.

Параллельная схема превращения



Если энергии активации образования полезного продукта R больше, чем для побочного S , ($E_R > E_S$), то увеличение температуры будет благоприятно сказываться как на интенсивности, так и на селективности процесса по продукту R , т.е. $T_{\text{опт}} = T_{\text{max}}$ (прямая 1 на рис. 4.67). Естественно, решения не будет, если при T_{max} не будет достигаться граничное значение по селективности S_{min} .

Если $E_R < E_S$, то увеличение T , приводящее к интенсификации процесса, будет отрицательно влиять на его избирательность. В этом случае в начале процесса, когда концентрация исходных веществ, а поэтому и скорость превращения больше, температуру снижают, уступая в интенсивности, но выигрывая в избирательности. В ходе реакции, по мере увеличения превращения x , вызванное этим уменьшение скорости реакции компенсируют увеличением температуры, проигрывая в избирательности реакции. Полученное таким образом интегральное значение S будет не менее S_{min} . Зависимость $T_{\text{опт}}(x)$ описанной реакции — возрастающая кривая 2 на рис. 4.67.

Последовательная схема превращения $A \rightarrow R \rightarrow S$. Если $E_R > E_S$, то оптимальная температура, как и для параллельной схемы, равна максимально допустимой, т.е. $T_{\text{опт}} = T_{\text{max}}$ (прямая 1 на рис. 4.67).

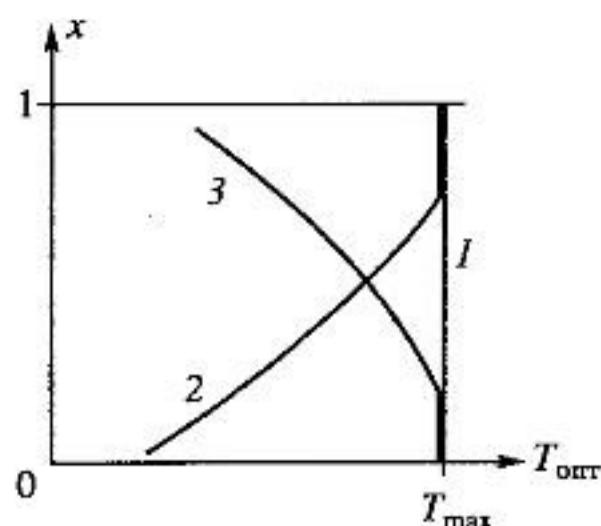


Рис. 4.67. Зависимость оптимальной температуры $T_{\text{опт}}$ от степени превращения x для сложных параллельной (1, 2) и последовательной (1, 3) схем превращения ($1 - E_R > E_S$; $2, 3 - E_R < E_S$)

Если $E_R < E_S$ (прямая 2 на рис. 4.67), то процесс начинают при максимальной температуре с максимальной скоростью превращения и избирательностью превращения, близкой к единице. По мере накопления промежуточного компонента R температуру уменьшают. Снижение интенсивности процесса сопровождается подавлением скорости превращения R в S ($E_2 > E_1$), т.е. выигрышем в избирательности. Итак, малая интенсивность процесса в конце превращения компенсирована максимальной в начале.

Поскольку в последовательной схеме избирательность по промежуточному продукту R уменьшается по мере протекания процесса (рис. 4.43), то степень превращения в нем ограничена для выполнения условия $S \geq S_{\min}$.

Зачем нужна теоретическая оптимизация? Дело в том, что практически реализовать теоретический оптимальный режим невозможно — слишком сложной будет организация теплоотвода для соответствия $T_{\text{опт}}$ по мере протекания реакции. Тем не менее теоретическая оптимизация помогает:

во-первых, судить о совершенстве организации процесса в реакторе по степени приближения реальных показателей к теоретически рассчитанной максимальной интенсивности;

во-вторых, по виду зависимости $T_{\text{опт}}(x)$ проводить предварительный выбор типа реактора среди множества возможных и делать принципиальный вывод о характере температурного режима в нем. Например, в процессе окисления SO_2 в SO_3 (обратимой экзотермической каталитической реакции) оптимальная температура уменьшается с увеличением x (кривая 2 на рис. 4.66). Следовательно, температура в реакторе тоже должна уменьшаться по мере протекания превращения, что возможно в многослойном реакторе с промежуточным охлаждением реакционной смеси. Схема реактора показана на рис. 4.68, а. На графике, построенном в координатах « $T-x$ » (рис. 4.68, б) прямыми наклонными линиями 1, 2, 3, 4 [см. также рис. 4.55 и уравнение (4.120)], отображен ход адиабатического процесса в слоях катализатора, между которыми температура реакционной смеси уменьшается (теплообмен), но превращение не происходит — x не меняется (горизонтальные линии на этом же графике). В совокупности режим процесса в многослойном реакторе представляет ломаная линия на рис. 4.68, б, которая располагается вокруг кривой $T_{\text{опт}}$. Такой же тип аппарата применяется и для эндотермического процесса (дегидрирование углеводородов в производстве мономеров синтетического каучука) с отличием в том, что температура в каждом слое катализатора уменьшается, а между слоями поток нагревается (рис. 4.68, в). В данном процессе максимальный нагрев потока не должен превышать значения $T_{\text{опт}}$.

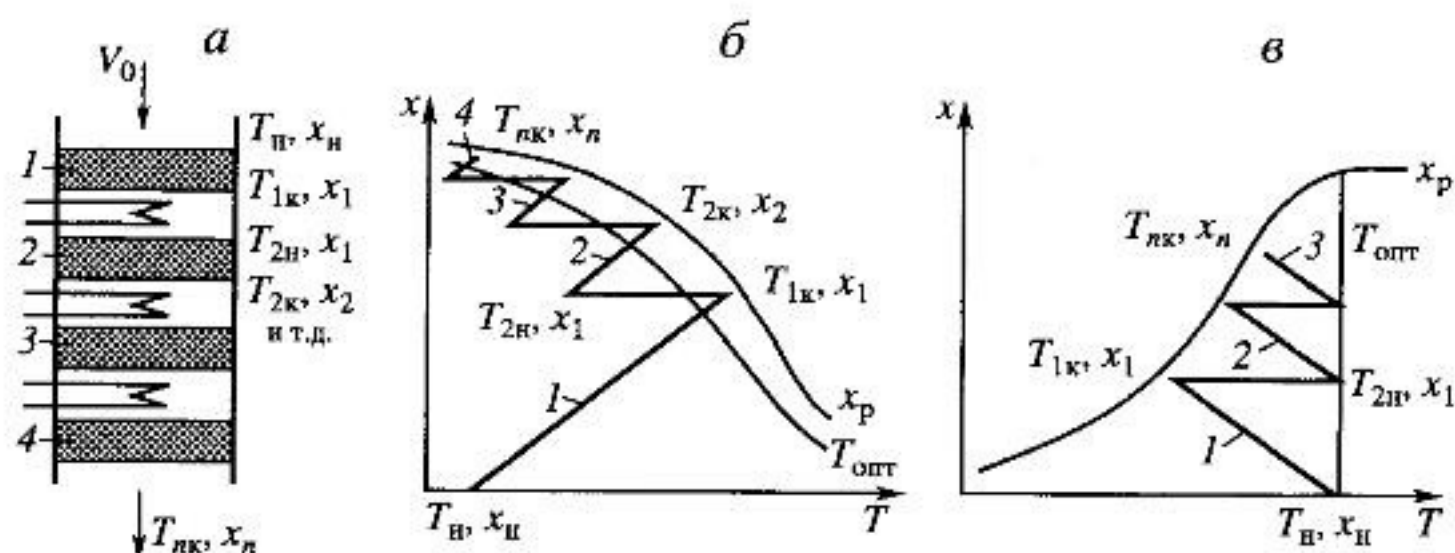


Рис. 4.68. К выбору реактора и оптимизации его режима:

схема многослойного реактора с промежуточными теплообменниками (а); графики « $T-x$ » его режима при протекании обратимой экзотермической (б) и эндотермической (в) реакций; x_p — равновесные степени превращения; T_{opt} — оптимальные температуры

Оптимизация реакторов. Так как конструкция реактора определяет условия теплообмена и подачу реагентов, в задачу его оптимизации входит выбор таких режимов, осуществление процесса в которых обеспечат показатели наилучшие. Это можно сделать, имея математическое описание и используя методы оптимизации с помощью ЭВМ. Рассмотрим пример такой оптимизации.

Каскад однотемпературных реакторов идеального смешения.

Приведенная на рис. 4.69 схема характерна для последовательности жидкофазных реакторов или применяется в многослойном реакторе с псевдооживленными слоями катализатора. В задачу входит подбор реакторов, чтобы их суммарный объем был минимальным: $\sum_i v_{pi} = \min$.

Заданы нагрузка V_0 , начальная C_0 и конечная C_k концентрации. Поскольку $v_p = V_0 \tau$, то $\sum_i v_{pi} = \sum_i V_0 \tau_i = V_0 \sum_i \tau_i$ и критерий оптимиза-

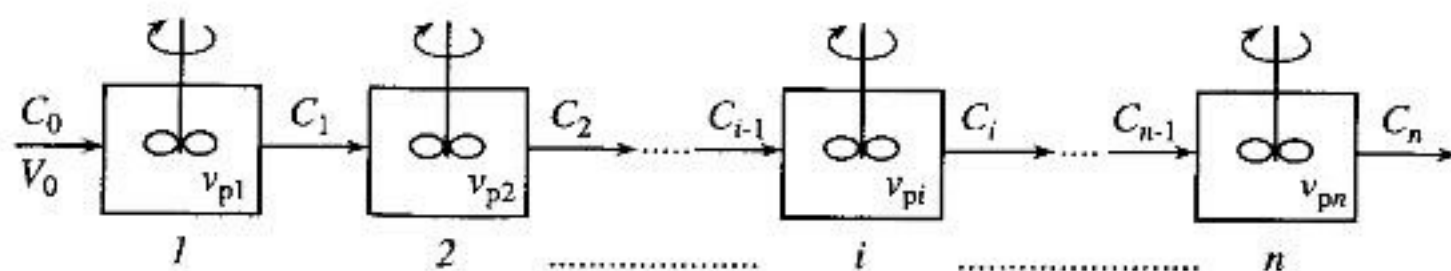


Рис. 4.69. Каскад реакторов идеального смешения

ции $\sum_i v_{pi}$ можно заменить на $\sum_i \tau_i = \min$. В качестве управляющих переменных выберем концентрации, устанавливающиеся после прохождения каждого реактора C_1, C_2, \dots, C_{n-1} ($C_n = C_k$ — задано). Допустим, протекает реакция первого порядка. Температура во всех реакторах одинаковая, и потому константы скорости k в них равны, так что

$$\begin{aligned}(C_1 - C_0)/\tau_1 &= -kC_1; \\ (C_2 - C_1)/\tau_2 &= -kC_2; \\ &\dots\dots\dots \\ (C_i - C_{i-1})/\tau_i &= -kC_i\end{aligned}$$

После несложного преобразования получим $k\tau_i = (C_{i-1} - C_i)/C_i$. От критерия оптимизации $\sum_i \tau_i$ перейдем к эквивалентному критерию:

$$\sum_i k\tau_i = \sum_i \frac{C_{i-1} - C_i}{C_i} = \sum_i \left(\frac{C_{i-1}}{C_i} - 1 \right) = \min_{C_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (4.130)$$

Итак, для решения этой задачи надо найти $(n-1)$ неизвестных. Экстремуму функции (4.130) отвечает система

$$\frac{d}{dC_i} \sum k\tau_i = \frac{d}{dC_i} \sum \left(\frac{C_{i-1}}{C_i} - 1 \right) = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \quad (4.131)$$

подробно рассмотрев которую, можно прийти к выводу, что от каждого C_i зависят τ в i -ом и $(i+1)$ -ом реакторах, т.е. только два слагаемых под знаком суммы. Это упрощает решение уравнения (4.131):

$$\frac{d}{dC_i} \sum \left[\left(\frac{C_{i-1}}{C_i} - 1 \right) + \left(\frac{C_i}{C_{i+1}} - 1 \right) \right] = -\frac{C_{i-1}}{C_i^2} + \frac{1}{C_{i+1}} = 0.$$

Из последнего выражения следует

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = \frac{C_i}{C_{i+1}}, \quad \text{или} \quad \frac{C_{i-1}}{C_i} - 1 = \frac{C_i}{C_{i+1}} - 1, \quad \text{или} \quad k\tau_i = k\tau_{i+1}, \quad (4.132)$$

а также соотношение

$$C_{i+1} = C_i^2 / C_{i-1}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (4.133)$$

Таким образом, из выражения (4.132), выведенного из условия про-

текания реакции первого порядка, следует равенство объемов всех реакторов: $v_{p1} = v_{p2} = \dots = v_{pn}$! Для иной кинетики превращения, оптимальным будет увеличение объема реакторов: $v_{p1} < v_{p2} < v_{p3} < \dots$, если порядок реакции больше первого, и их уменьшение ($v_{p1} > v_{p2} > v_{p3} > \dots$), если порядок реакции меньше первого. Старательному читателю дается возможность это проверить.

И хотя окончательное решение задачи оптимизации не получено, соотношение (4.133) сводит решение $(n - 1)$ -мерной задачи к одномерной: подобрать всего лишь одну концентрацию, после первого реактора C_1 с тем, чтобы из цепочки соотношений (4.133) получить $C_n = C_k$. Конечно, решение одномерной задачи оптимизации много легче многомерной.

Трубчатый реактор. По сравнению с рассмотренным примером, оптимизация режима в трубчатом реакторе не такая громоздкая, т.к. фактически в нем только один регулируемый параметр — температура хладагента T_x . Состав газа и температура на входе обычно заданы. В большинстве практических случаях T_x выбирают такую, чтобы максимальная температура в слое не превышала допустимую.

Кроме оптимизации режима возникают задачи оптимизации основных конструктивных размеров реактора — диаметр и высота, размер зерен катализатора и другие. Но это вопросы конструкции реактора.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что такое оптимизация? Сформулируйте постановку задачи оптимизации технологического процесса и поясните.
2. Почему задача оптимизации многократно встречается при разработке химико-технологического процесса? Приведите примеры.
3. Что такое теоретический оптимальный режим? Для чего нужно его определение?
4. Какова оптимальная теоретическая температура для необратимой и обратимой (экзо- и эндотермических) химических реакций.
5. Сформулируй задачу оптимизации последовательности жидкофазных реакторов с мешалками и решите ее (реакция первого порядка, температуры в реакторах одинаковые).



4.12. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Рассмотрим промышленные реакторы в такой последовательности: общий вид, принцип действия, описание процесса (используя полученные модели), распределение концентраций и температуры, особенности и области применения. Поскольку процессы в реакторах были изучены ранее, то анализ их предоставим читателю.

Здесь в основном обратим внимание на принципиальную организацию процессов в реакторах и их особенности.

4.12.1. Реакторы для гомогенных процессов

Для проведения гомогенных процессов используются емкостные (рис. 4.70, *а–е, и, к*) или трубчатые (рис. 4.70, *ж, з*) реакторы. Емкостные аппараты, подразделяющиеся на периодические и проточные, снабжены мешалками различной конструкции: пропеллерные (рис. 4.70, *а*), лопастные (рис. 4.70, *б*), турбинные, с расположенной в центре трубой, обеспечивающие наиболее интенсивное перемешивание (рис. 4.70, *в* – реактор Вишневого). Особый тип мешалок применяется для перемешивания вязких жидкостей (рис. 4.70, *г, д*). Поддержание определенного температурного режима осуществляется через рубашку аппарата (рис. 4.70, *а, д*), либо через поверхность вставленных теплообменников, имеющих форму змеевика или «беличьего колеса» (рис. 4.70, *е*).

Для периодических процессов предназначены реакторы, приведенные на рис. 4.70, *а, б, г*. В начале рабочего цикла исходные вещества загружают в реактор, после завершения процесса продукты выгружают, как показано на рисунке стрелками. Для проведения непрерывных процессов служат реакторы, изображенные на рис. 4.70, *в, д*. Конструкции аппаратов, изображенных на рис. 4.70, *а* и *в* используются во многих процессах органического синтеза, на рис. 4.70, *б* – в производстве красок, а на рис. 4.70, *г* и *д* – в производстве полимеров.

Трубчатые реакторы применяются для термического крекинга в нефтепереработке, например, в производстве хлорпрена (рис. 4.70, *ж*), синтеза гликоля (рис. 4.70, *з*), в котором реактор в виде змеевика помещен в камеру горения, поэтому такие реакторы называют трубчатой печью.

Синтез HCl из Cl_2 и H_2 проводят в полом пламенном реакторе (рис. 4.70, *и*). К гомогенному твердофазному реактору можно отнести печь коксования (рис. 4.70, *к*), где сырье (уголь) загружают в камеры коксования, обогреваемые снаружи дымовым газом, циркулирующим по вертикальным отопительным каналам, а газообразные продукты непрерывно удаляются.

4.12.2. Реакторы для гетерогенных процессов с твердой фазой

Схемы реакторов для осуществления гетерогенных процессов с твердой фазой показаны на рис. 4.71. В простейшем реакторе (рис. 4.71, *а*) твердое вещество загружают в реактор, а газ циркулирует

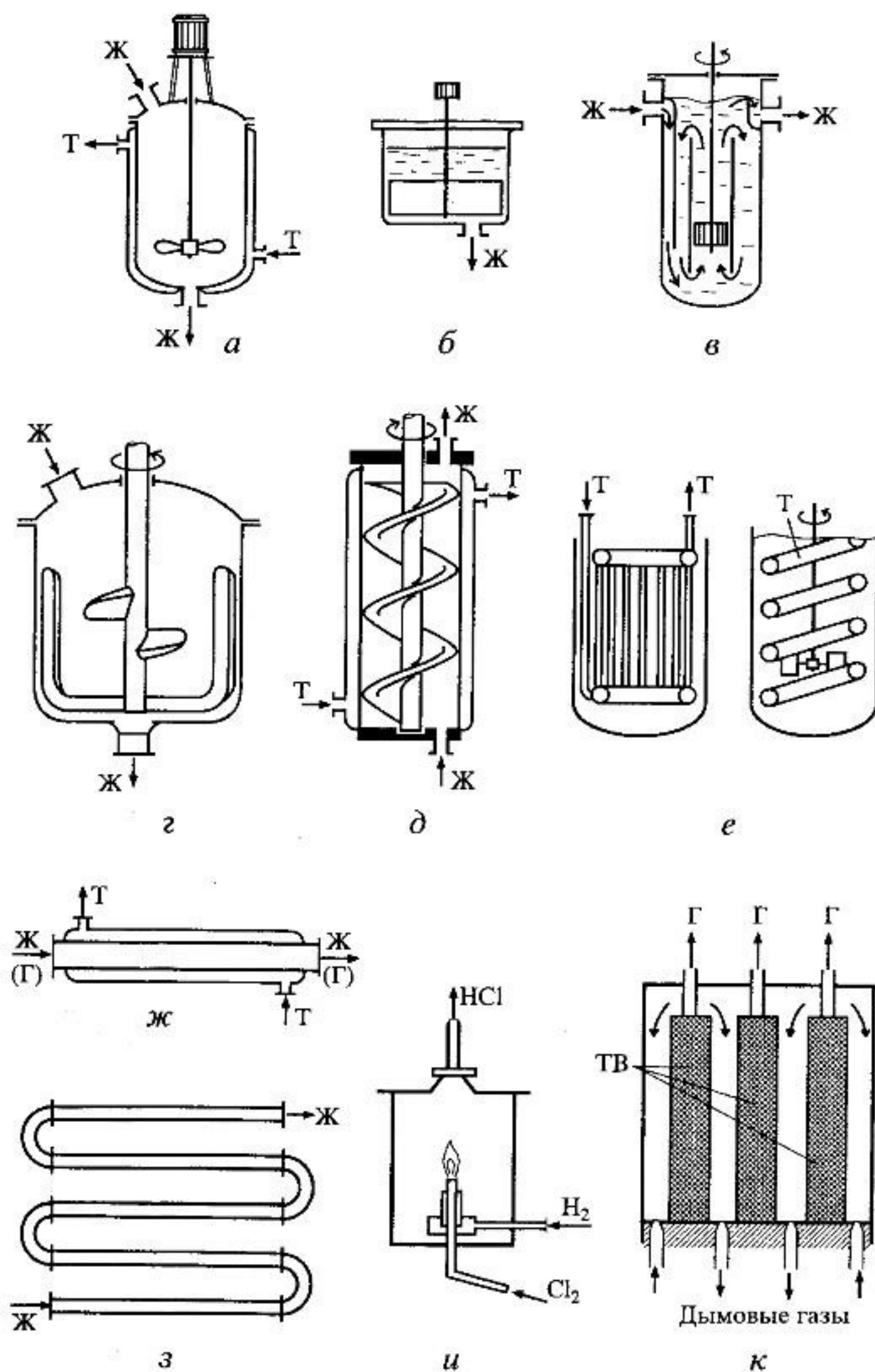


Рис. 4.70. Схемы реакторов для гомогенных процессов

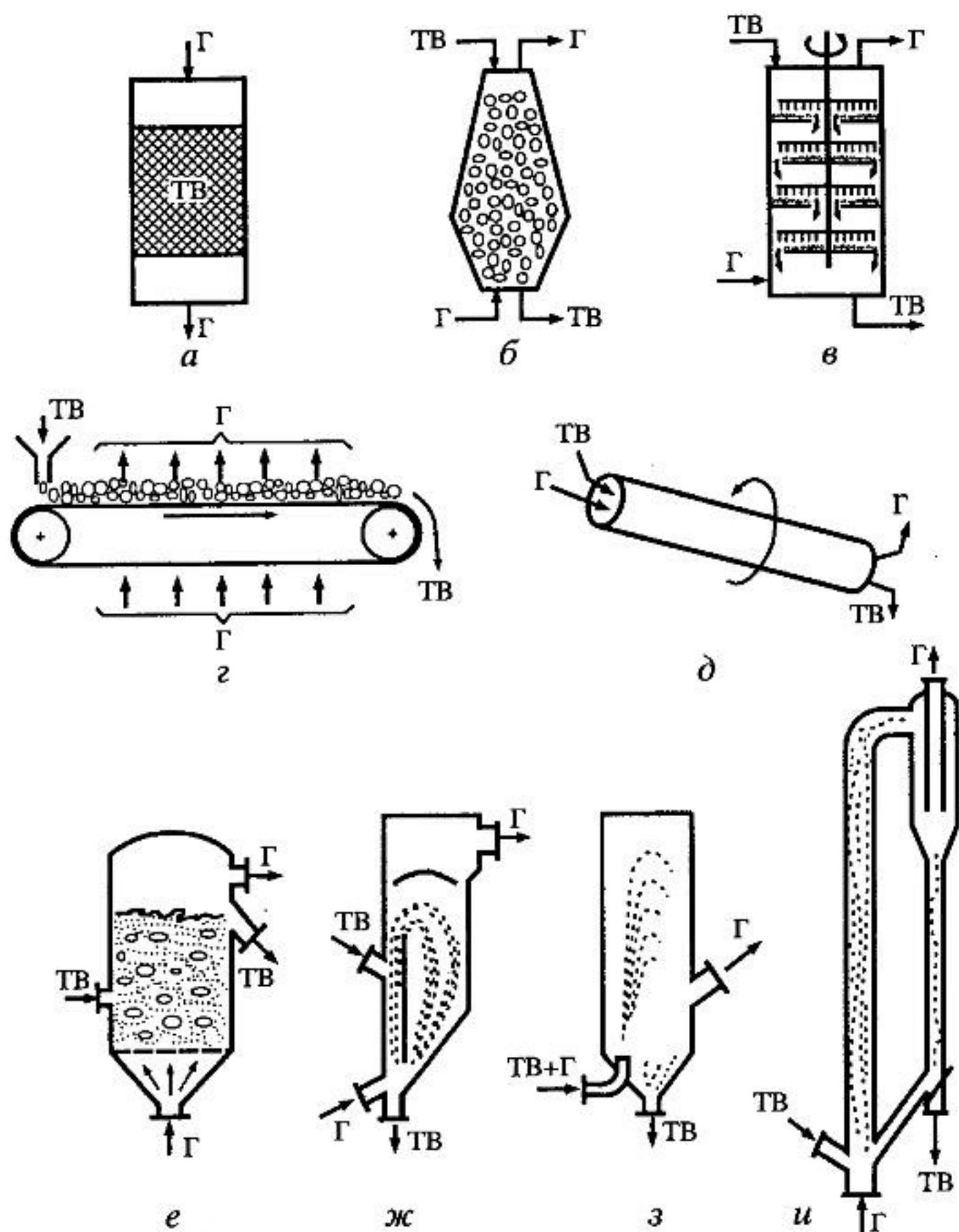


Рис. 4.71. Схемы реакторов для гетерогенных процессов с твердой фазой (Г — газ, ТВ — твердый компонент)

через неподвижный слой. В таком реакторе проводят многие процессы адсорбционной очистки газов и жидкостей, таких как, например, очистка природного газа от серосодержащих соединений (от «серы»), которая заключается в гидрировании этих соединений до H_2S , который затем поглощают оксидом цинка: $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$. По-

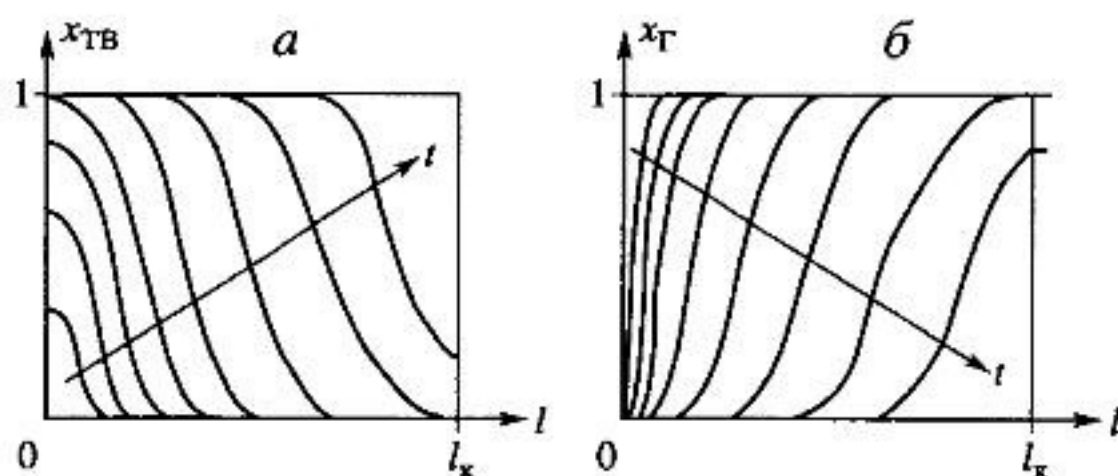


Рис. 4.72. Изменение по длине слоя l и во времени t степени превращения твердого $x_{ТВ}$ и степени поглощения (превращения) газообразного $x_{Г}$ реагентов при очистке природного газа от сероводорода в реакторе, показанном на рис. 4.71, а

глощение H_2S протекает в сравнительно узкой зоне слоя, послойно. По мере отработки первых слоев сорбента зона реакции продвигается дальше (рис. 4.72). После появления «проскока» H_2S (не полного поглощения из-за расходования сорбента) поглотитель заменяют.

Неудобство такого процесса — его периодичность. Можно, конечно, дать возможность твердым частицам медленно «проваливаться» через реактор подобно перетеканию песка в песочных часах, и постепенно добавлять свежий твердый реагент (рис. 4.71, б). Способ простой, но время пребывания твердых частиц в таком случае будет очень неравномерным — у стенок они будут задерживаться много дольше, чем по оси слоя. Равномерность времени пребывания твердого материала обеспечивают механически. В реакторе (рис. 4.71, в) скребки с направляющими лопатками передвигают материал по полкам и пересыпают его с одной на другую. Так устроен реактор обжига серного колчедана. Передвижение материала может быть реализовано с помощью транспортера (рис. 4.71, г), удобен и распространен процесс с непрерывным движением твердого материала во вращающейся наклонной трубе (рис. 4.71, д). Классическим примером такого реактора является вращающаяся печь получения клинкера в цементном производстве, к этому же типу реакторов относится аммиачный нейтрализатор в производстве двойного суперфосфата.

Интенсивность химических процессов «газ—твёрдос» увеличивается при дроблении твердого реагента. В описанных выше реакторах это сделать практически невозможно, т.к. с уменьшением размера частиц возрастает вероятность их слипания, комкования, что приводит к резкому возрастанию гидравлического сопротивления слоя. Обойти это ограничение можно в аппаратах со взвешенным слоем твердых частиц — в псевдоожиженном (рис. 4.71, е) или фонтанирующем (рис. 4.71, ж)

слоях, применяя распылительное инжектирование твердого материала через специальную форсунку (рис. 4.71, з) или режим пневмотранспорта (рис. 4.71, и), в котором мелкие твердые частицы пролетают реактор вместе с газом. К основным недостаткам этих способов можно отнести эрозию стенок аппарата, дробление частиц, унос пыли и загрязнение ей газового потока.

Твердые частицы легче образуют однородную смесь с жидкостью (суспензию), нежели с газом из-за более близких плотностей компонентов. Поэтому нередко для осуществления процесса в системе «жидкость–твердое» применяют реактор с мешалкой, схема которого подобна общей схеме б на рис. 4.70 для гомогенного процесса. Такой реактор применяется для кислотного разложения апатита.

4.12.3. Реакторы для газо-жидкостных процессов

Схемы реакторов для данного вида процессов иллюстрирует рис. 4.73. Взаимодействие газа с жидкостью осуществляют тремя способами: прямо- или противоточным движением сплошных потоков газа и жидкости; барбатажем газа в жидкость (газ диспергирован в объеме жидкости); разбрызгиванием жидкости в газе (диспергирована жидкость в объеме газа).

В трубчатом реакторе (рис. 4.73, а) жидкость стекает по стенкам трубок (на рисунке показана только одна), одновременно контактируя со встречным или попутным потоком газа. Это наиболее организованный процесс — поверхность контакта фаз равна поверхности труб. Потоки хорошо разделены. Тепловой режим поддерживается регулированием температуры трубок. Такие реакторы используют в производствах, где нужно точно выдерживать необходимый режим и быстро его регулировать. Обычно это малотоннажные производства тонкого органического и неорганического синтеза.

Более интенсивное взаимодействие фаз достигается в спутном (движущемся в одном направлении) газо-жидкостном потоке (рис. 4.73, б), в котором в зависимости от скорости потоков возможно осуществление различных режимов течения. На схеме показано движение потока с полным расслоением фаз, отдельное течение с сильно возмущенной развитой поверхностью контакта фаз и хорошо перемешанный газо-жидкостной поток. Реализация указанных режимов наблюдается последовательно с возрастанием скорости потоков, особенно газа. Скорость развитого газо-жидкостного потока составляет несколько метров в секунду. Такие реакторы обладают рядом преимуществ: они компактны, даже при необходимости протекания длительной реакции (их делают в виде вертикального или горизонтального змеевика, схематично показанного на рис. 4.73, б), и в них достигает-

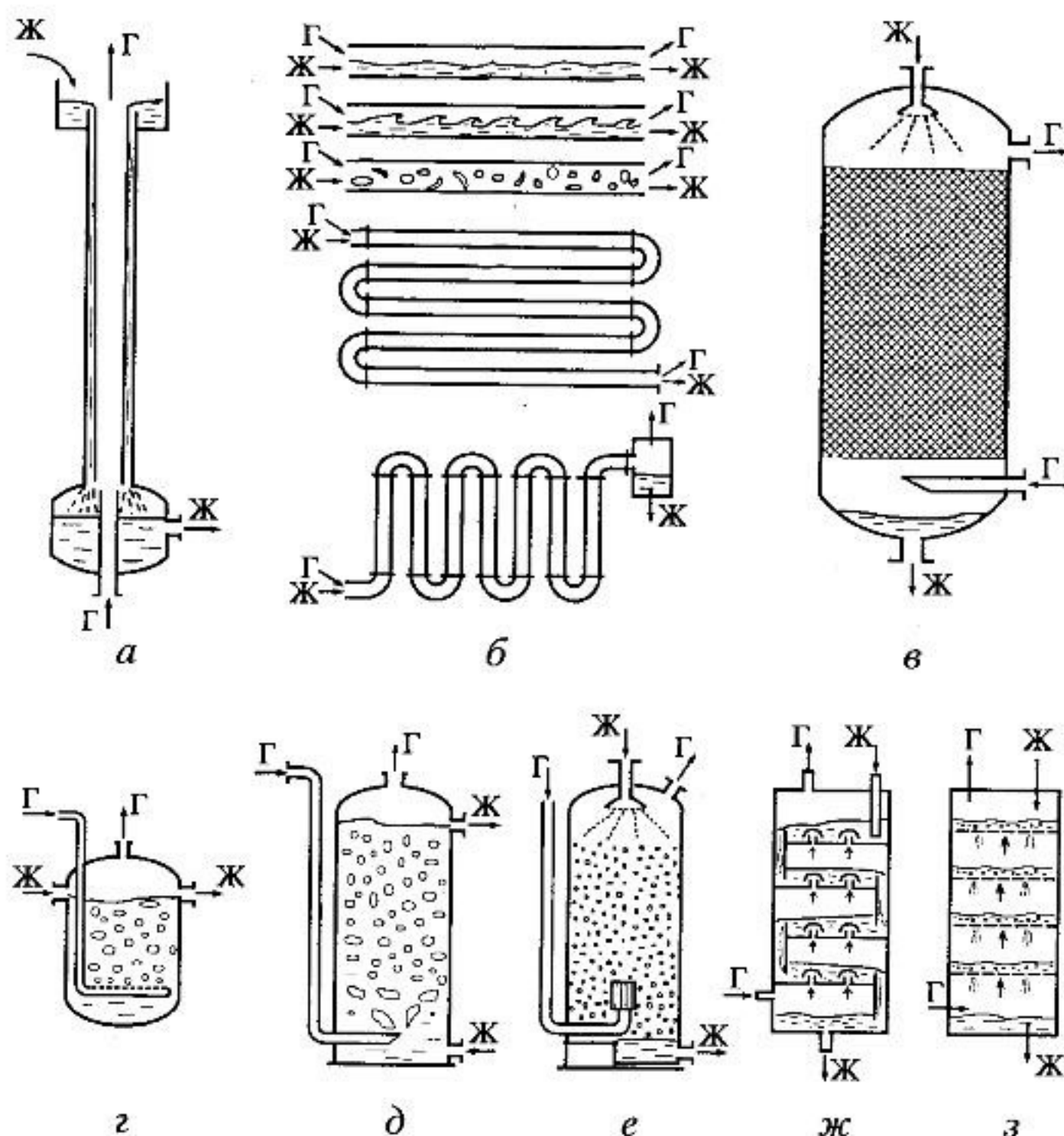


Рис. 4.73. Схемы реакторов для газожидкостных процессов:
Г — газ; Ж — жидкость

ся очень высокий коэффициент объемного массообмена — до $1,2 \text{ с}^{-1}$. Реактор данного типа используется в производстве полиэтилена и окислении этилена в ацетальдегид.

Насадочные реакторы более распространены (рис. 4.73, в). Их внутреннее пространство занимает насадка, образованная из небольших элементов, по поверхности которых стекает жидкость, а в пространстве между ними, как правило, противотоком движется газ. Насадка — кольца или элементы другой формы имеют размер в среднем 10–50 мм. Поверхность элементов и, следовательно, поверхность контакта фаз составляет сотни квадратных метров в кубометре слоя, и потому взаи-

модействие фаз происходит достаточно интенсивно. Коэффициент объемного массообмена достигает $0,5 \text{ с}^{-1}$. Такое значение ограничено тем, что жидкость стекает только под действием силы тяжести. При большой скорости газовый поток захватывает жидкость, препятствуя ее стеканию. Это режим «захлебывания», хотя при этом в узком интервале нагрузок по газу и жидкости наблюдается аномально большое увеличение массообмена.

Простейший способ организации взаимодействия жидкости и газа — барбатаж последнего (рис. 4.73, *г, д*) и разбрызгивание жидкости в газе (рис. 4.73, *е*). Интенсивность взаимодействия фаз при барбатаже зависит от скорости всплытия пузырей и их размера. Первое определено гравитационными силами и потому ограничено. Размер пузырей можно варьировать в ограниченных пределах, т.к. в свободном барбатажном слое мелкие пузыри сливаются, а крупные — неустойчивы и быстро распадаются. Всплывающий пузырь быстро «забывает» свое происхождение (приблизительно на высоте 10–20 см от отверстия, из которого он вышел). Объемный коэффициент массообмена в свободном барбатажном слое, как правило, не превышает величины $0,3 \text{ с}^{-1}$. Мелкие пузыри, размер которых зависит от выходного отверстия в барботере, удастся сохранить в тонком слое жидкости. Это удобно сделать в многослойном реакторе как с переливными устройствами (рис. 4.73, *ж*), так и ситчатыми провальными распределителями потока (тарелками — рис. 4.73, *з*). Реактор, изображенный на рис. 4.73, *е*, оснащен разбрызгивателем. Мелкие капли более устойчивы в размерах, но скорость их падения определена силами гравитации и захватом потоком газа (особенно для мелких капель), поэтому, диспергируя жидкость, можно интенсифицировать массообмен между фазами, — специальные форсунки значительно развивают поверхность контакта фаз и увеличивают скорость движения. Но это же добавляет трудности в последующем сепарировании газа и жидкости.

4.12.4. Реакторы для гетерогенно-каталитических процессов

Для проведения гетерогенно-каталитических процессов наиболее распространены реакторы с неподвижным слоем катализатора (рис. 4.74). Весь объем аппарата, изображенного на рис. 4.74, *а*, заполнен частицами различной формы (зернами катализатора), характерный размер которых 3–8 мм. Слой расположен на жесткой опорной решетке, выдерживающий вес катализатора и перепад давления в слое. Вес загруженного катализатора может составлять тонны, и даже десятки тонн в крупнотоннажных производствах (серной кислоты, аммиака). Чтобы мелкие зерна катализатора не проваливались и не закрыва-

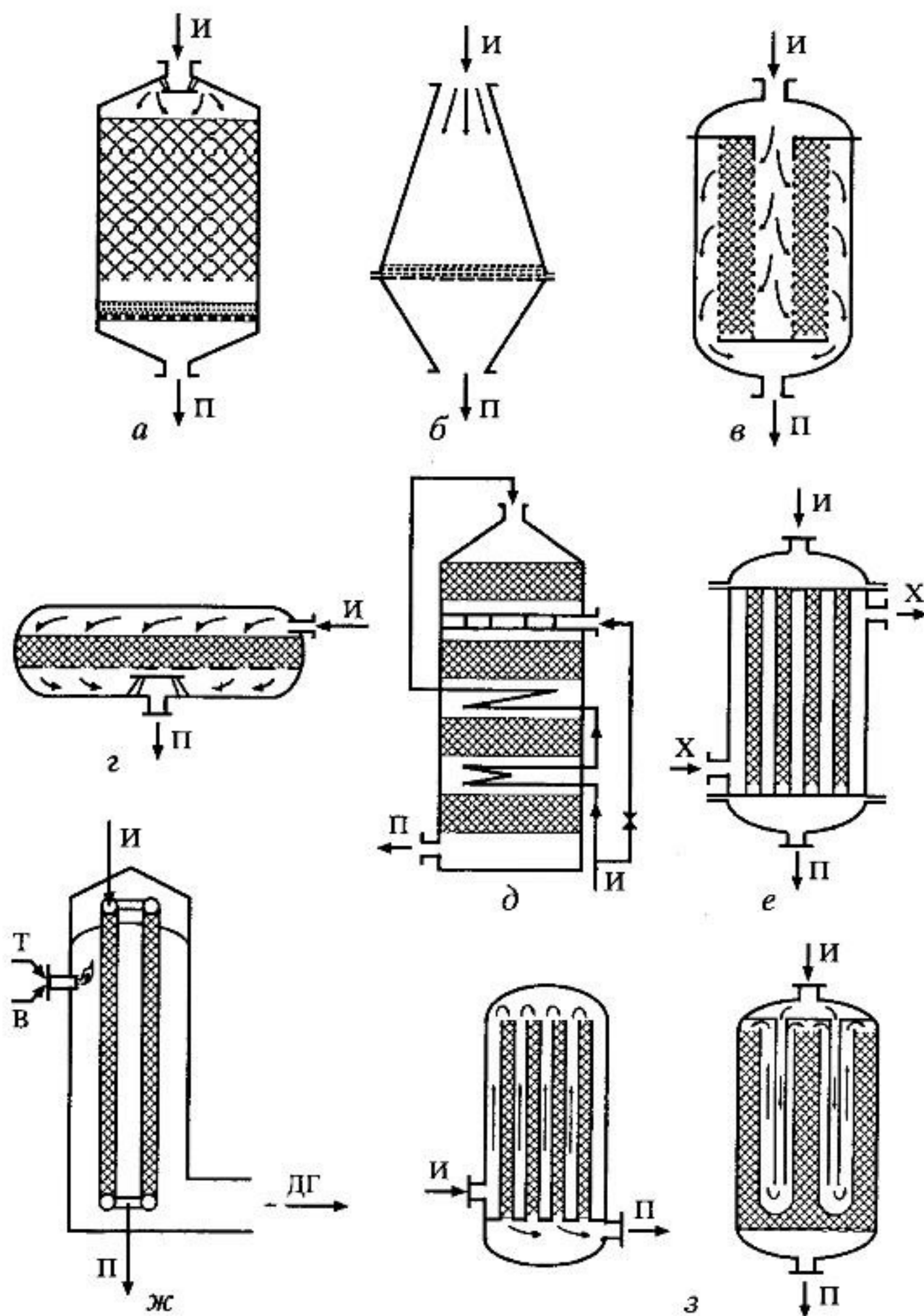


Рис. 4.74. Схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов с неподвижным слоем катализатора:

И — исходные вещества; П — продукты; Х — теплоноситель; Т — топливо; В — воздух; ДГ — дымовые газы

ли отверстия в опорной решетке, на нее обычно насыпают тонкий слой крупнокускового материала. Катализатор насыпают сверху, «внавал», после чего требуется тщательное выравнивание слоя для обеспечения равномерного прохождения через него реакционной смеси.

Высота слоя катализатора при протекании быстрых процессов очень небольшая. Например, окисление метанола в формальдегид осуществляют в слое серебряного катализатора толщиной несколько сантиметров, а окисление аммиака в производстве азотной кислоты — в слое из нескольких (10–15) платиновых сеток (рис. 4.74, б). В таких реакторах требуется особенно тщательное распределение газа перед слоем.

В многотоннажных производствах с большим объемом перерабатываемой смеси высота слоя и, следовательно, его гидравлическое сопротивление велики. Для уменьшения энергетических затрат катализатор располагают таким образом, чтобы газ проходил в радиальном направлении через слой в виде цилиндра (рис. 4.74, в) или по направлениям, показанным в реакторе на рис. 4.74, г. Небольшая толщина и большое поперечное сечение вытянутого вдоль аппарата слоя позволяют в несколько раз уменьшить энергетические затраты по сравнению с аппаратом с аксиальным ходом газа (рис. 4.74, а).

Последовательность адиабатических слоев используется в многослойных реакторах (рис. 4.74, д). Теплота между слоями отводится с помощью встроенных теплообменников или вводом холодного газа, как показано на этом рисунке. Теплоносителем может быть как посторонний компонент, не участвующий в реакции, так и сама реакционная смесь или ее компоненты. В последнем случае процесс в реакторе протекает адиабатически, без отвода теплоты постороннему теплоносителю, но организация теплообмена между потоками внутри реактора создает необходимый температурный режим процесса. Основное требование к процессу в адиабатическом слое — достижение почти полного или равновесного превращения на выходе из него. В противном случае может произойти следующее. Из-за неоднородности слоя катализатора, загружаемого «внавал», большая часть газа будет проходить по пути с менее плотной упаковкой зерен, слабо проникая в более плотные области. Неоднородное распределение потока в слое приведет к различному превращению в различных его частях и, соответственно, к разному тепловыделению и неоднородности температурного распределения. Это внутреннее свойство неподвижного зернистого слоя. Если процесс в слое близок к завершению, то неоднородности превращения сглаживаются — превратить больше, чем до полной или равновесной степени превращения невозможно. Адиабатический процесс используют, если максимальный разогрев, определяемый величиной $\Delta T_{ал}$, не превышает допустимый предел для данного процесса.

Обычно, это процессы с небольшой концентрацией исходного реагента, к которым относятся процессы каталитической очистки: обезвреживание отходящих газов, очистка технологических газов, например, азотоводородной смеси от оксида углерода. Адиабатический процесс также применяют для обратимых процессов, когда разогрев ограничен равновесием. В промышленности это экзотермические процессы окисления SO_2 , синтеза NH_3 , эндотермические процессы дегидрирования в производстве мономеров синтетического каучука. Для достижения полного превращения эти процессы проводят в многослойных реакторах.

В процессах каталитической очистки отходящих газов широкое распространение получили блочные катализаторы (рис. 4.75). Их также называют катализаторами honey-comb («пчелиные соты»). Они представляют собой большой, во весь слой, элемент, пронизанный насквозь тонкими каналами. Система параллельных каналов обеспечивает малое сопротивление потоку, возможность перерабатывать запыленные газы. Тонкие стенки между каналами определяют высокую степень использования внутренней поверхности. Такие блоки изготавливают из специального носителя или набирают из гофрированных металлических пластин с нанесенным на них активным компонентом, чаще — платиносодержащим как наиболее активным. Реакторы с блочными катализаторами устанавливают в системах очистки дымовых газов и автомобильных нейтрализаторах.

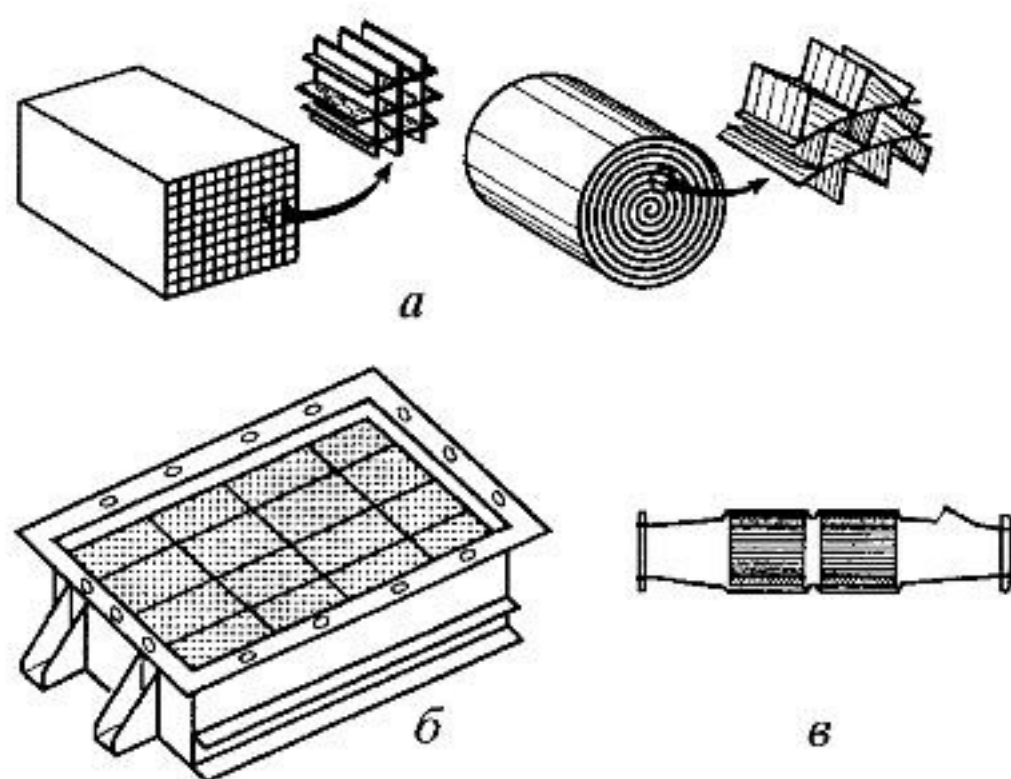


Рис. 4.75. Блочные катализаторы (а) и реакторы для них (б — реактор очистки дымовых газов; в — автомобильный дожигатель)

При проведении процесса в трубчатых реакторах (рис. 4.74, е) существует возможность отвода теплоты непосредственно из реакционной зоны. Трубчатый реактор, по общему виду похожий на кожухотрубный теплообменник, — универсальный тип каталитического реактора. Обычно, в трубках находится катализатор, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель. Такие реакторы распространены во многих процессах основного органического синтеза (получение формальдегида, фталевого ангидрида, окиси этилена, анилина и других продуктов). Из-за затруднения отвода теплоты из внутренней части слоя, у оси трубок, размер диаметра последних ограничен. Для очень многих процессов он составляет 20–40 мм. Число трубок зависит от производительности реактора и достигает нескольких тысяч. В качестве хладагентов используют холодную и кипящую воду, высокотемпературное масло (трансформаторное), смесь расплавленных солей и др. Для обеспечения теплотой эндотермических процессов применяют горячие дымовые газы — таким образом осуществляют дегидрирование циклогексанола в производстве капролактама, конверсию метана (рис. 4.74, ж). В последнем случае реактор похож не на кожухотрубный теплообменник, а на трубчатую печь.

Отводить теплоту реакции из слоя катализатора можно не только посторонним теплоносителем, но и свежей реакционной смесью (рис. 4.74, з). В целом, процесс протекает адиабатически, но организация теплообмена между потоками внутри него позволяет соблюдать нужный температурный режим для процесса; реактор, сконструированный таким образом (автотермический реактор), был рассмотрен в разделе 4.10.5. Особенность процесса в таком реакторе — возможность появления неустойчивых режимов. Автотермические реакторы используются в синтезе аммиака и метанола.

В трубчатых реакторах, где во всех параллельно расположенных трубках должны соблюдаться одинаковые условия для протекания реакции, необходимо обеспечить равномерное распределение потока между ними. Это достигают строгим выравниванием сопротивления всех трубок при загрузке в них катализатора путем подсыпки или удаления катализатора в каждой из них.

Другая группа реакторов — со **взвешенным слоем катализатора** — псевдооживленным (кипящим) или восходящим, приведена на рис. 4.76. При высокоскоростной подаче реакционной смеси через низ слоя твердые частицы будут витать в потоке, не уносясь вместе с ними из реактора (рис. 4.76, а). В этом случае частицы не должны быть крупнее 1 мм. Такая организация процесса обеспечивает полное использование внутренней поверхности. Циркулирующие частицы выравнивают температуру в слое, и процесс в нем протекает практически изотермически. Интенсивное движение частиц обеспечивает хороший теп-

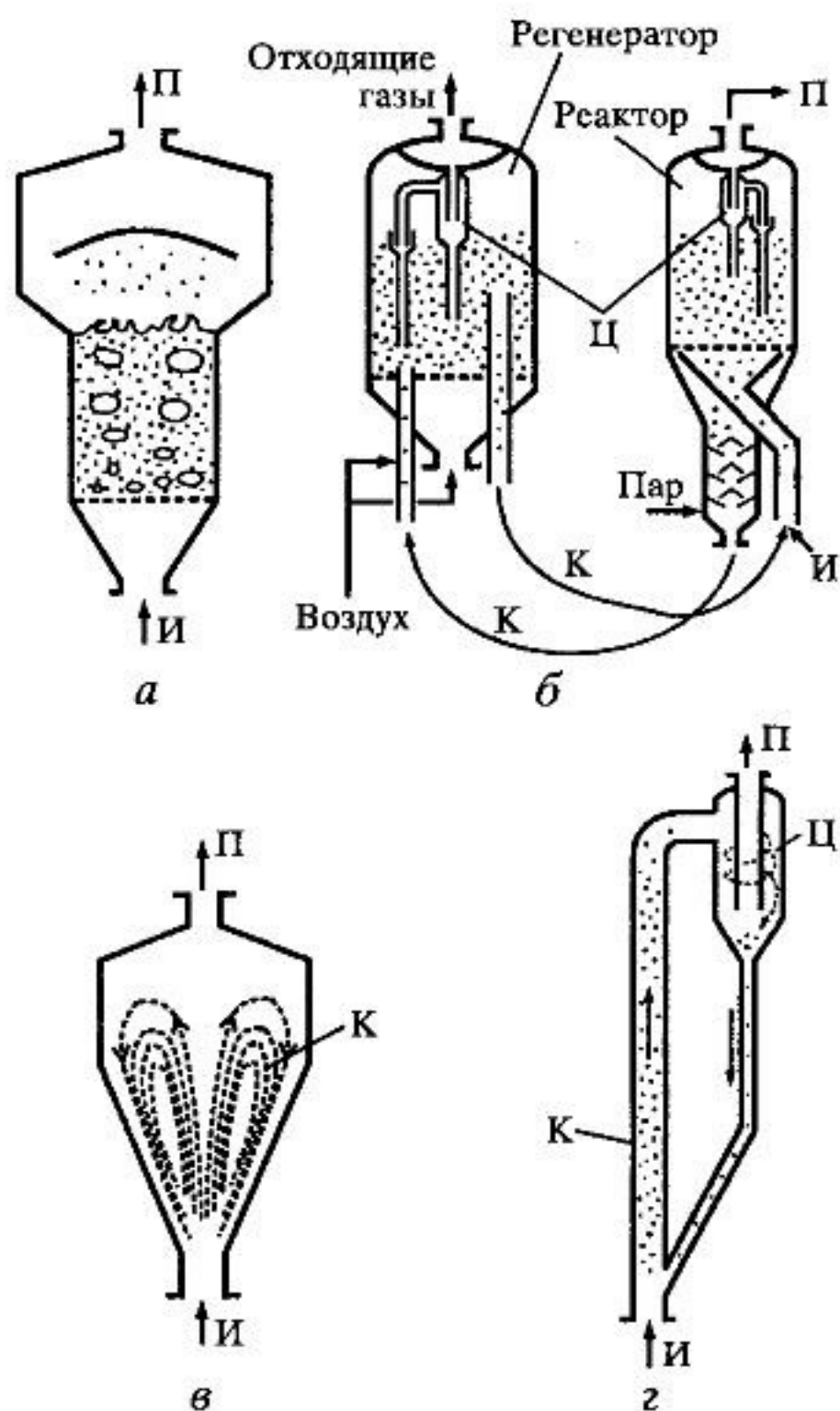


Рис. 4.76. Схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов со взвешенным слоем катализатора:

И — исходные вещества; П — продукты; К — катализатор; Ц — циклон

лоотвод, — коэффициент теплопередачи от кипящего слоя более чем на порядок больше, чем от неподвижного. Подвижность частиц дает возможность реализации течения твердого материала через реактор, что существенно для процесса с изменяющейся активностью катализатора. В качестве примера такого процесса можно привести каталитический крекинг нефтепродуктов, в котором катализатор быстро «закоксовывается» и теряет активность. Его непрерывно выводят из реактора в регенератор (рис. 4.76, б), где происходит «выжиг» кокса, и

восстанавливается активность, а после этого возвращают в реактор, обеспечивая непрерывность процесса.

Перемешивание реакционной смеси в псевдоожигенном слое приближает режим к идеальному смешению. Кроме того, если скорость газа превышает скорость начала псевдоожигения, то часть газа проходит слой катализатора в виде пузырей, а объемный коэффициент массообмена между пузырями и остальной частью слоя невысокий — не превышает $0,5 \text{ с}^{-1}$. Фактически газ в пузырях есть байпас реакционной смеси. Оба явления не способствуют высокой эффективности процесса в целом. Для увеличения массообмена специальной массообменной насадкой, например, в виде проволочных спиралей внешним размером несколько сантиметров, разбивают пузыри. Использование насадки, занимающей 2–5% от объема слоя, увеличивает коэффициент массообмена до 3 с^{-1} , что приводит к торможению перемешивания реакционной смеси в объеме, приближая режим к вытеснению. Другой способ заставить «работать» пузыри заключается в добавлении в катализатор очень мелкой фракции. Такая «пыль» попадет в пузыри, где частично будет протекать реакция.

Циркуляция частиц в псевдоожигенном слое вызывает истирание катализатора. Для очистки газа от пыли после реактора устанавливают циклоны. В крупных реакторах каталитического крекинга, размеры которых достигают диаметра 12 м и высоты 16 м, циклоны устанавливают непосредственно в корпусе реактора, как показано на рис. 4.76, б.

Изменение формы и конфигурации реактора (в конусообразный), приводит к направленной циркуляции катализатора с потоком газа (рис. 4.76, в). Это — фонтанирующий слой, вариант кипящего.

Если скорость газового потока будет такой, что твердые частицы будут захватываться им (скорость потока больше скорости уноса), реализуется режим пневмотранспорта (рис. 4.76, г) и процесс в восходящем потоке катализатора. Такая организация процесса эффективна для быстрых реакций, т.к. время прохождения реакционной смеси в длинном узком реакторе небольшое. Теплота реакции расходуется не только на нагрев (охлаждение) реакционной смеси, но и на нагрев (охлаждение) летящего с ней твердого катализатора, тепловая емкость которого в 300–600 раз больше газа. Процесс протекает почти изотермически. Отделив катализатор в циклоне, катализатор можно нагреть или охладить в отдельном аппарате и вернуть в реактор. Такая организация процесса оказалась очень эффективна в гидрокрекинге на новых цеолитных катализаторах.

Рассмотрение основных способов организации процесса в реакторах не затронуло вопросы построения их математических моделей и анализа процессов с их помощью, конструктивных элементов реакторов. Это можно сделать на основе предыдущего материала. Основное,

что необходимо химику-технологу при разработке или анализе реакторного процесса — грамотная организация технологического проекта, предсказание особенностей и сведение к минимуму сложностей его осуществления.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Нарисуйте схемы реакторов для реализации гомогенных процессов и объясните их работу (вход сырья и выход продуктов, время проведения процесса, пути подвода и отвода теплоты и т.д.).
2. Почему для проведения процесса полимеризации периодический реактор идеального смешения может быть лучше проточного (см. также разд. 4.9.4)?
3. Сопоставьте периодические и проточные реакторы: попробуйте объяснить, какой тип реактора может иметь преимущества для осуществления разных процессов (учитывайте интенсивность процесса, мощность производства, возможные энергетические затраты и другие показатели протекающих в реакторе процессов).
4. Нарисуйте схемы реакторов для гетерогенных процессов «газ (жидкость)—твердое» и объясните их работу. Приведите примеры промышленных процессов, в которых применяются такие реакторы.
5. Почему в адсорбере для очистки газа не достигается полная отработка адсорбента (его полное насыщение примесями)?
6. Как можно организовать проток твердого реагента через реактор? Нарисуйте схемы аппаратов, объясните их работу.
7. Как можно увеличить скорость гетерогенного процесса «газ—твердое» (см. также разд. 4.5.2 и 4.5.3) и как изменится организация процесса (схема) в реакторе?
8. Какие существуют способы организации взаимодействия газа с жидкостью при осуществлении газо-жидкостных химических процессов? Нарисуйте схемы реакторов и объясните их работу.
9. Как увеличить интенсивность превращения в газо-жидкостном реакторе, используя разные способы контактирования фаз? За счет чего это достигается?
10. Нарисуйте схемы реакторов для гетерогенно-каталитических процессов и объясните их работу. Приведите примеры промышленных процессов, в которых применяются такие реакторы.
11. Чем ограничено использование в промышленности адиабатического реактора?
12. Изобразите схему каталитического реактора для проведения обратимой экзотермической реакции (например, окисления диоксида серы), обрати-

мой эндотермической реакции (например, дегидрирования бутана). Объясните необходимость использования данного типа реакторов.

13. Изобразите схему каталитического трубчатого реактора и объясните, почему такой тип реактора наиболее распространен в промышленности.
14. С чем связана трудность контроля и управления процессом в трубчатом реакторе?
15. Как организован процесс: а) в псевдооживленном слое катализатора; б) процесс в восходящем слое катализатора? Укажите их преимущества и недостатки.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

5.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

5.1.1. Химическое производство как химико-технологическая система

Химическое производство — совокупность машин, аппаратов и других устройств, связанных между собой трубо-, газо- и паропроводами, а также электрическими, транспортными и телекоммуникационными (для информации и управления) линиями связи для совместного функционирования, результатом которого является получение продукции и выполнение других функций производства. Такой объект также называется системой.

Система — совокупность элементов и связей между ними, функционирующих как единое целое.

Элемент изменяет свойства и состояние входящих в него потоков. Выходящие потоки передаются по связям в другие элементы, в которых происходят их последующие изменения. Система элементов, перерабатывая входящие и выходящие из нее потоки, функционирует как единое целое. Для исследования таких объектов, их свойств и особенностей функционирования развита *теория систем*.

В химическом производстве элементы образуют машины и аппараты; связями являются трубо-, газо- и паропроводы. В элементах происходит превращение потоков — изменение их состояния — разделение, смешение, сжатие, нагрев, химические превращения и прочее, а по связям материальные, тепловые, энергетические потоки передаются из одного элемента в другой. Это позволяет представлять химическое производство как химико-технологическую систему.

Химико-технологическая система (ХТС) — совокупность аппаратов, машин и других устройств (*элементов*) и материальных, тепловых, энергетических и других потоков (*связей*) между ними, функциониру-

ющая как единое целое и предназначенная для переработки исходных веществ (сырья) в продукты.

Элемент ХТС может быть представлен отдельным аппаратом (реактором, смесителем, абсорбером, теплообменником, турбиной и т.д.) или их совокупностью. Например, каскад реакторов с теплообменниками и смесителями потоков, расположенных между ними, изменяет химический состав, и эту совокупность аппаратов можно представить как элемент ХТС. Степень детализации элемента (один аппарат или совокупность нескольких) зависит от задачи исследований (определить те или иные показатели химико-технологического процесса, определить особенности функционирования и т.д.).

Совокупность аппаратов также можно представить как химико-технологическую систему. Например, реакционный узел, состоящий из нескольких реакторов, теплообменников, смесителей (элементов) и потоков между ними (связей) и функционирующий как единое целое, также является системой. По отношению к ХТС это *подсистема* как часть большой системы.

Цель исследования определяет состав ХТС. Для определения производительности, выхода продукта и других материальных показателей в систему ХТС можно не включать теплообменники, насосы и другое оборудование, не изменяющие состав потоков. В этом случае говорят, что рассматривается технологическая подсистема производства. Если цель исследования — обеспечение производства энергией, то в ХТС включают энергетическое оборудование как ее элемент, и рассматривают энергетическую подсистему.

Из сказанного следует, что подсистемы могут быть выделены как по масштабу, так и функционально. Реакционный узел — малая по масштабу, но значимая во всем технологическом процессе переработки сырья в продукты подсистема. Энергетическая подсистема по масштабу охватывает все производство, но ее роль сводится к выполнению определенной функции. Фактически исследование сложных ХТС сводится к изучению ее подсистем. Далее в учебнике термин ХТС будет применяться как к производству в целом, так и к ее частям, подсистемам.

Таким образом, химико-технологическая система представляет собой модель химического производства или химико-технологического процесса, отображающую его структуру и позволяющую предсказывать те или иные свойства и показатели.

Представив химическое производство в виде ХТС, для ее изучения можно использовать развитую теорию систем.

5.1.2. Системный анализ химико-технологической системы

Конкретная реализация и приложение теории систем к исследованию ХТС получила название системного анализа ХТС.

Системный анализ ХТС — совокупность методов и средств изучения сложных химико-технологических систем; иногда встречается другое название такого исследования — «flow-sheeting» как метод исследования ХТС, представляющий собой таблицу (карту) потоков (flow sheet).

Системный анализ — результат успешного применения к исследованию и разработке ХТС опыта изучения, создания и эксплуатации химических производств с привлечением методов, используемых в различных областях науки и техники и в инженерно-химических исследованиях и разработках. Можно дать и более философское определение системного анализа как обобщения и систематизации «ноу-хау» в теории и практике химических производств.

Несмотря на всеохватываемость, и поэтому некоторую неопределенность понятия системного анализа, можно выделить примерную последовательность его этапов при исследовании и анализе ХТС.

1. Выделение элементов, определяющих свойства ХТС, изучаемых на проводимом этапе исследования и разработки технологического процесса.

2. Установление зависимости выходных потоков от входных для каждого элемента, т.е. получение математической модели, и определение ее свойств и особенностей. Поскольку в элементах ХТС происходят превращения потоков, то это описание основывается, главным образом, на физико-химических и физических закономерностях протекающих в них процессов.

3. Выделение связей между элементами, ответственных за проявление необходимых свойств ХТС.

Таким образом определяется *структура системы (ХТС)* — совокупность элементов и их связей. Математическое описание элементов создает основу для количественных расчетов при исследовании системы. Реализация этих этапов требует знаний о процессах и практического опыта.

4. Исследование ХТС — расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения) ХТС для улучшения ее показателей и свойств. На этом этапе применяют методы различных областей наук — кибернетики, топологии, факторного анализа, теорий информатики, игр, решений, катастроф. Большое значение здесь имеют эвристические решения, или эвристики — накопленный опыт исследования химических производств. Вспомните знаменитую историю о том, как Архимед нашел ответ на вопрос: из

чистого ли золота сделана корона его правителя. Его рассуждения были логичны – для этого надо знать массу и объем короны, но сложная форма не позволяла вычислить ее объем, а отрезать от нее кусочек было нельзя. Принимая ванну, великий ученый обратил внимание, как вытесняет воду его тело при погружении. Это и натолкнуло его на мысль об измерении объема тела по объему вытесняемой им воды. Сейчас это всем известно. А тогда с этой счастливой мыслью он бежал по Сиракузам, крича: «Эврика! Эврика!» – «Знаю как!» (в настоящее время он тихо сказал бы: «Ну-хау»). Такие эвристические решения (или эвристики) занимают вполне законное место в исследованиях сложных систем.

Описание системы, состоящей из сотен элементов и связей, состоит из сложной системы алгебраических, дифференциальных и интегральных уравнений, поэтому основное средство системного анализа – электронные вычислительные машины, компьютеры.



5.2. СОСТАВ И СТРУКТУРА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.2.1. Подсистемы химико-технологической системы

Химическое производство состоит из десятков и сотен разнообразных аппаратов и устройств, связанных между собой различными потоками. Исследовать его в целом при всем многообразии его составных частей – задача не только сложная, но и малоэффективная. Представив химическое производство как химико-технологическую систему, проведем систематизацию частей производства, представленных в структуре ХТС. Цель такой систематизации – выделить подсистемы ХТС для их исследования. Подсистемы можно выделять по двум признакам – функциональному и масштабному.

Функциональные подсистемы обеспечивают выполнение функций производства и его функционирование в целом.

Технологическая подсистема – часть производства, где осуществляется собственно переработка сырья в продукты – химико-технологический процесс.

Энергетическая подсистема – часть производства, служащая для обеспечения энергией химико-технологического процесса. В зависимости от вида энергии: тепловая, силовая, электрическая, – может быть представлена соответствующая подсистема.

Подсистема управления – часть производства, с помощью которой осуществляется получение информации о его функционировании и управлении. Обычно это – автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУТП).

Примерно так же функциональные подсистемы представлены в технической документации по производству. Тем не менее, необходимо помнить, что в зависимости от цели исследований каждая из них может быть представлена несколькими видами. Совокупность функциональных подсистем образует *состав ХТС*.

Масштабные подсистемы выполняют определенные функции в последовательности процессов переработки сырья в продукты как отдельные части химико-технологического процесса. Как и в структуре математической модели процесса в реакторе (см. рис. 4.6), масштабные подсистемы ХТС можно также систематизировать в виде их иерархической последовательности. *Иерархическая структура ХТС* приведена на рис. 5.1.

Элементом минимального масштаба в структуре ХТС является отдельный аппарат (реактор, абсорбер, ректификационная колонна, насос и прочее). Это — низший масштабный уровень *I*. Объединение нескольких аппаратов, выполняющих вместе какое-то преобразование потока, образует один элемент подсистемы *II*-го масштабного уровня (реакционный узел, система разделения многокомпонентной смеси и так далее). Совокупность подсистем второго уровня в виде элементов, подобных отделениям или участкам производства, образует подсистему *III*-го уровня (в производстве серной кислоты это отделения обжига серосодержащего сырья, очистки и осушки сернистого газа, окисления и абсорбции). К этим же подсистемам могут относиться водопод-

Масштабные
уровни

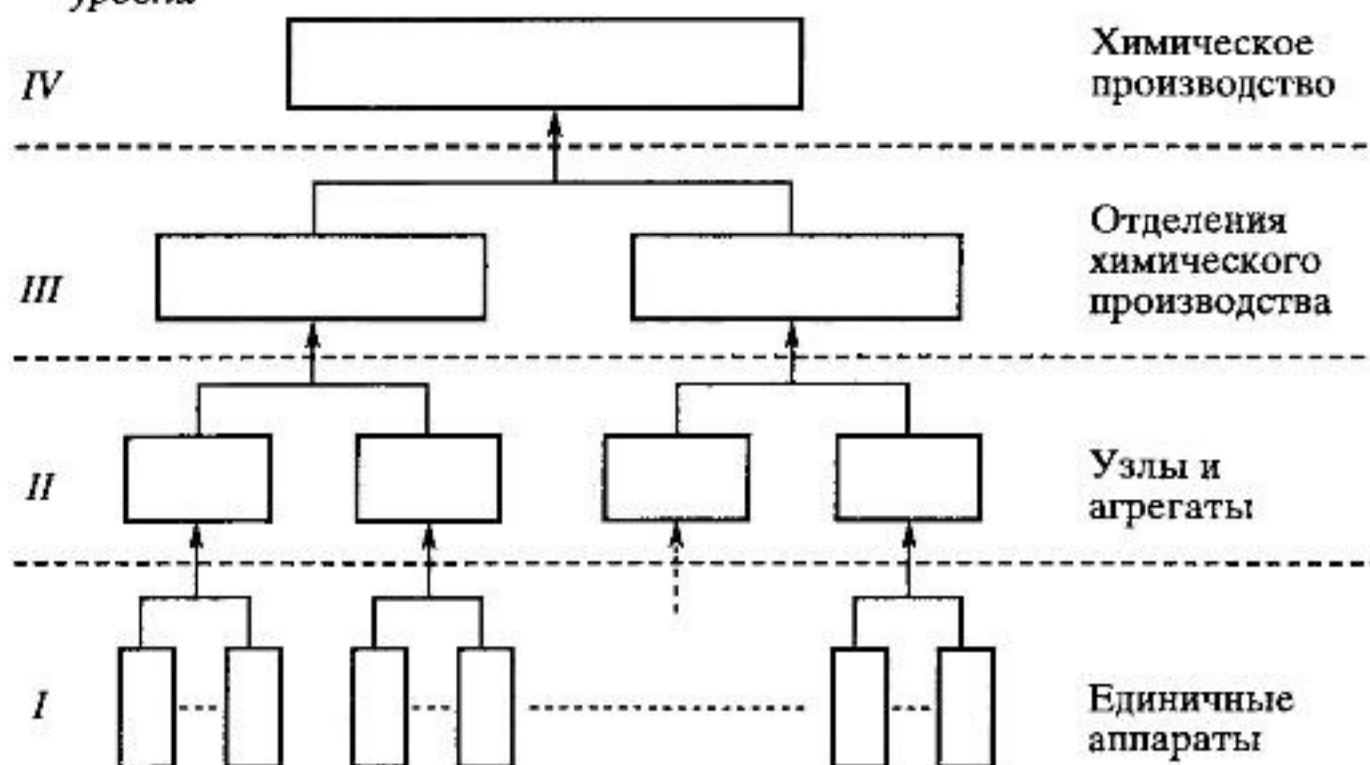


Рис. 5.1. Иерархическая структура химико-технологической системы

готовка, регенерация отработанных вспомогательных материалов, утилизация отходов. Совокупность отделений, участков образует ХТС производства в целом. Как уже говорилось выше, описанное выделение подсистем условно и в каких-то задачах выделение подсистем, элементов может быть иным.

Иерархическая структура ХТС позволяет на каждом этапе сократить размерность исследуемой задачи (т.е. число одновременно учитываемых элементов и процессов), а результаты изучения подсистемы одного производства использовать в исследованиях другого. Иерархическую структуру масштабных подсистем можно представить также для функциональных подсистем.

5.2.2. Элементы и связи химико-технологической системы

Рассмотрим элементы, находящиеся на нижней ступени иерархической структуры и предназначенные для определенного изменения состояния потока.

Классификация элементов ХТС проводится по их назначению.

Механические и гидромеханические элементы перемещают и изменяют форму и размер материала, объединяют и разделяют потоки. Эти операции осуществляются дробилками, грануляторами, смесителями, сепараторами, фильтрами, циклонами, компрессорами, насосами.

Теплообменные элементы изменяют температуру и теплосодержание потока, переводят вещества в другое фазовое состояние. Для этих целей служат теплообменники, испарители, конденсаторы, сублиматоры.

Массообменные элементы осуществляют межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без появления новых веществ. Эти операции проводят в дистилляторах, абсорберах, адсорберах, ректификационных колоннах, экстракторах, кристаллизаторах, сушилках.

Реакционные элементы реализуют химические превращения, кардинально изменяя компонентный состав потоков и материала. Эти процессы происходят в химических реакторах.

Энергетические элементы осуществляют преобразование энергии и получение энергоносителей. К ним относят турбины, генераторы, приводы для выработки механической энергии, котлы-утилизаторы для выработки энергетического пара.

Элементы контроля и управления позволяют измерять состояние потоков, контролировать состояние аппаратов и машин, а также управлять процессами, меняя условия его протекания. Они включают датчики (температуры, давления, расхода, состава и т.д.), исполнитель-

ные механизмы (вентили, задвижки, выключатели и т.д.), а так же приборы для выработки и преобразования сигналов, информационные и вычислительные устройства. Как правило это устройства сигнализации, системы автоматического регулирования, автоматическая система управления химико-технологическим процессом.

В каждый из перечисленных элементов могут входить различные по назначению устройства и протекать разнообразные процессы. Например, в реакторный узел, кроме реактора, входят теплообменные аппараты и гидромеханические устройства (смесители, распределители потоков). Классифицировать такой агрегат следует по его основному назначению, исходя из которого он относится к реакционным элементам технологической подсистемы. Другой пример: в энергетической подсистеме предусмотрена утилизация теплоты реакции для подогрева воды в общей системе выработки энергетического пара. В этом случае, реакционный узел энергетической подсистемы является теплообменным элементом с источником теплоты как результатом химической реакции (сравните: в огневом подогревателе тоже протекает химическая реакция – горение, или окисление, топлива).

Таким образом, в зависимости от изучаемой подсистемы один и тот же элемент может иметь разное назначение. Котел-утилизатор охлаждает поток в технологической подсистеме, он является теплообменным элементом. В энергетической подсистеме котел-утилизатор вырабатывает пар и потому он – энергетический элемент.

Элементы ХТС, классифицированные по их назначению могут быть совмещены в одном устройстве, например, в реакторе-ректификаторе, где одновременно происходят и химическое превращение (реакционный элемент), и компонентное разделение смеси (массообменный элемент).

Несмотря на относительность признаков назначения элементов ХТС, проведенная классификация элементов позволяет проводить исследования более систематично.

Классификация связей (потоков). Потоки ХТС, связывающие аппараты (связи между элементами), классифицируют по их содержанию.

Материальные потоки перемещают вещества по трубопроводам различного назначения, с помощью транспортеров и других механических устройств.

Энергетические потоки переносят энергию любого вида: тепловую, силовую, электрическую, топливную. Тепловая энергия и топливо для энергетических элементов передаются обычно по трубопроводам (пар, горячие потоки, горючие газы и жидкости), силовая энергия – также по трубопроводам (в виде газов под давлением) или механическим путем через вал двигателей и другие приводы. Провода, силовые кабели передают электрическую энергию.

Информационные потоки используются в системах контроля и управления процессами и производством. Кроме электрических проводов для этой цели служат капиллярные трубки в пневматических системах.

Структура связей. Последовательность прохождения потоков через элементы ХТС определяет структуру связей и обеспечивает определенные условия работы элементов системы. Основные типы структуры связей показаны на рис. 5.2, где прямоугольниками представлены элементы, а линиями со стрелками — связи и направления потоков.

Последовательная связь (схема 1 на рис. 5.2). Поток поочередно проходит аппараты. Применяется в переработке сырья последовательными воздействиями на него и для управления процессом путем необходимого управляющего воздействия на каждый элемент.

Разветвленная связь (схема 2 на рис. 5.2). После прохождения некоторого элемента поток разделяется, и далее отдельные потоки подвергаются разным схемам воздействия. Используется для получения разных продуктов.

Параллельная связь (схема 3 на рис. 5.2). Разделение потока происходит на время, пока его отдельные части проходят различные стадии процесса, после чего объединяются. Причин использования данной структуры связи может быть несколько. Одна из них продиктована ограниченной мощностью некоторых аппаратов; организуя процесс таким образом, обеспечивают суммарную производительность всей системы. Другая причина — использование периодических стадий в непрерывном процессе. В этом случае один из параллельных аппаратов постоянно работает. После завершения его рабочего цикла поток переключают на другой аппарат, а отключенный подготавливают к очередному рабочему циклу. Так функционируют адсорберы с коротким сроком службы сорбента. Пока в одном из них происходит поглощение, в другом регенерируют сорбент. Еще одно назначение параллельной схемы заключается в резервировании на случай выхода из строя одного из аппаратов, когда такое нарушение может привести к резким ухудшениям работы всей системы и даже к возникновению аварийного состояния. Такое резервирование еще называют «холодным» («горячее» резервирование обусловлено периодичностью процесса).

Обводная связь, или байпас (схемы 4 и 5 на рис. 5.2). Часть потока пропускают в обход аппарата. Такая схема используется в основном для управления процессом. Например, условия передачи теплоты в теплообменнике со временем меняются (загрязнение поверхности, изменение нагрузки), но необходимые температуры потоков поддерживают байпасированием их мимо теплообменника. Величину байпаса β определяют как долю основного потока, проходящего мимо аппарата: $\beta = V_{\text{Б}}/V_0$ (обозначения потоков показаны на рис. 5.2). Различают простой (схема 4) и сложный (схема 5) байпасы.

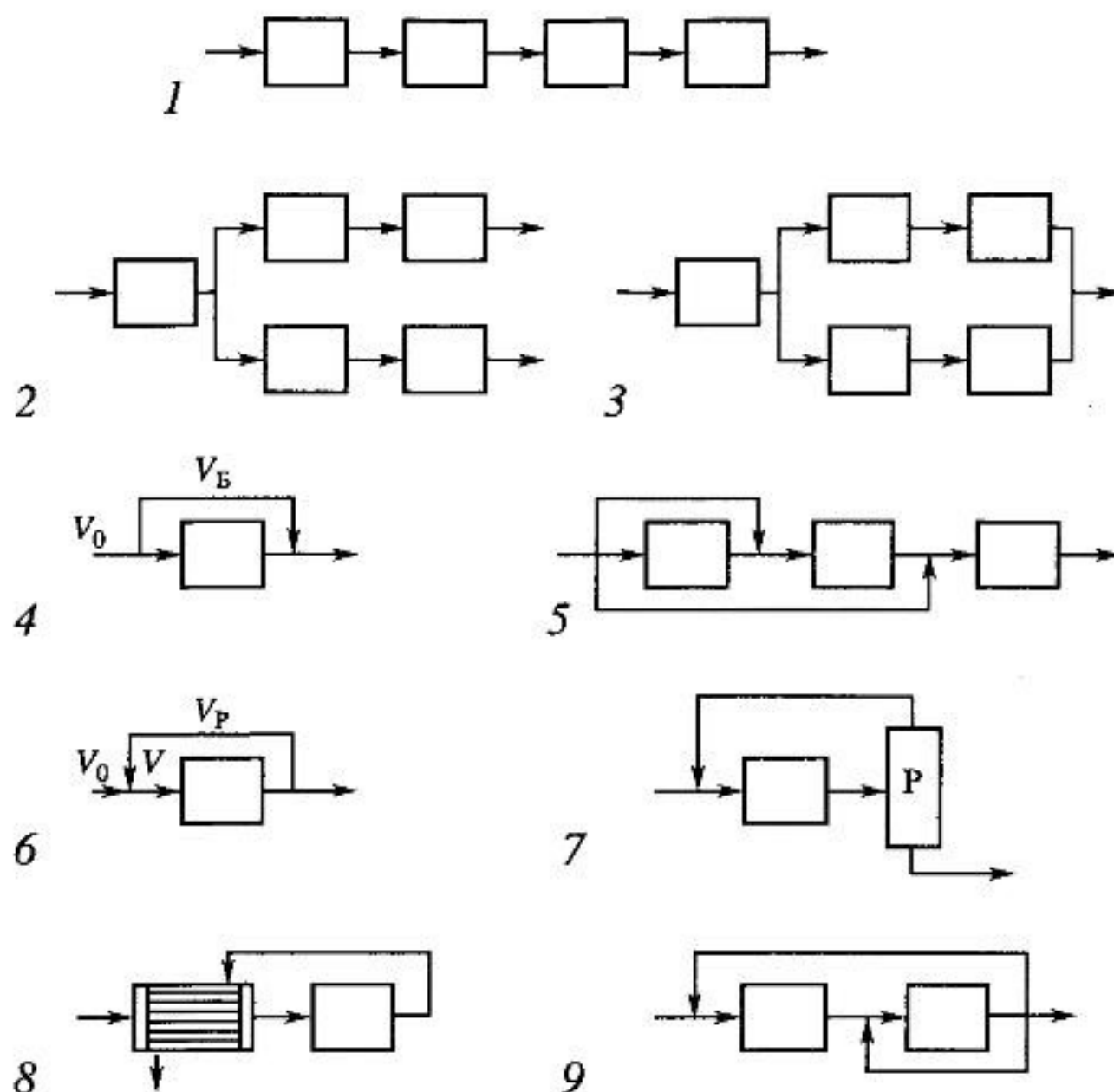


Рис. 5.2. Связи в химико-технологической системе:

1 – последовательная; 2 – разветвленная; 3 – параллельная; 4, 5 – обводная (байпас) простая (4) и сложная (5); 6–9 – обратная (рециркуляционная): рецикл полный (6, 9) и фракционный (7, 8); простой (6) и сложный (9); P – система разделения

Обратная связь, или рецикл (схемы 6–9 на рис. 5.2). Часть потока после прохождения очередного элемента ХТС возвращается в него. Через аппарат, в который направляется рецикл V_P , проходит больший поток V , по сравнению с основным V_0 , так что $V = V_0 + V_P$. Отношение приращенного и основного потоков, называют кратностью циркуляции: $K_P = V/V_0$.

Если выходящий из аппарата поток разветвляется, и одна его часть образует обратную связь (схема 6), то такая связь совершает *полный рецикл*, – составы выходящего и рециркулирующего потоков одинаковы. Такую схему используют для управления процессом, создания благоприятных условий для его протекания. Например, в цепных реакциях скорость превращения возрастает по мере накопления промежуточных активных радикалов и, если часть выходного потока, содержащего

активные радикалы вернуть на вход реактора, то превращение будет интенсивным с самого начала.

Возврат (*рецикл*) части компонентов возможен после системы разделения Р (схема 7). Это — *фракционный рецикл* (возвращается фракция потока), который широко применяется для более полного использования сырья. В синтезе аммиака в реакторе превращается около 20% азотоводородной смеси. После отделения продукта непрореагировавшие азот и водород возвращают в реактор, таким образом достигается полное превращение исходного вещества. Фракционный рецикл применяют также для полного использования вспомогательных материалов. В том же производстве аммиака азотоводородная смесь получается с большим содержанием CO_2 . Его абсорбируют раствором моноэтаноламина (МЭА), который быстро насыщается диоксидом углерода. Насыщенный раствор МЭА рециркулирует через десорбер, где отделяется от CO_2 , и восстановленным возвращается в абсорбер. К фракционному рециклу можно отнести схему 8. Свежая смесь нагревается в теплообменнике теплотой выходящего из реактора потока. Рециркулирует тепловая фракция потока (а не компонентная, как в схеме 7).

Схемы 6–8 представляют простой рецикл, а схема 9 — сложный.

Приведенные выше типы связей присутствуют практически во всех ХТС, обеспечивая необходимые условия ее функционирования.

■ 5.3. МОДЕЛИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Как было продемонстрировано в предыдущем материале, химико-технологическая система есть модель химического производства, представленная в виде некой графической схемы. Для определения количественных показателей функционирования системы нужны также математические описания происходящих в ней процессов, которых, учитывая разнообразие процессов и связей между ними, существует несколько видов. Модели ХТС можно разделить на две группы: описательные (формулы, уравнения) и графические (схемы и другие графические изображения). В каждой из названных групп также можно выделить несколько видов моделей, различающихся по форме и назначению*:

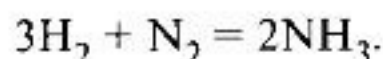
А. Описательные: химическая, операционная, математическая модели;

Б. Графические: функциональная, технологическая, структурная, специальные модели.

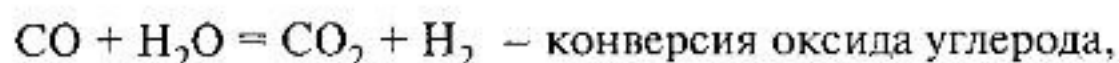
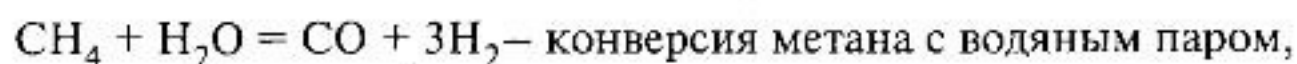
* Перечислены только те виды моделей, на описании которых будет построено дальнейшее изложение материала.

Химическая модель (схема) представлена основными реакциями (химическими уравнениями), описывающими осуществление переработки сырья в продукт.

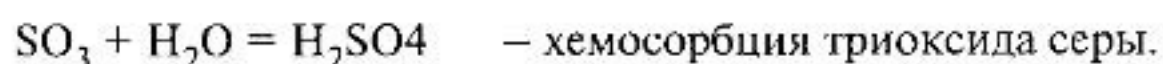
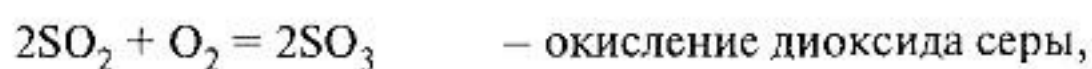
Синтез аммиака из водорода и азота представлен одним химическим уравнением



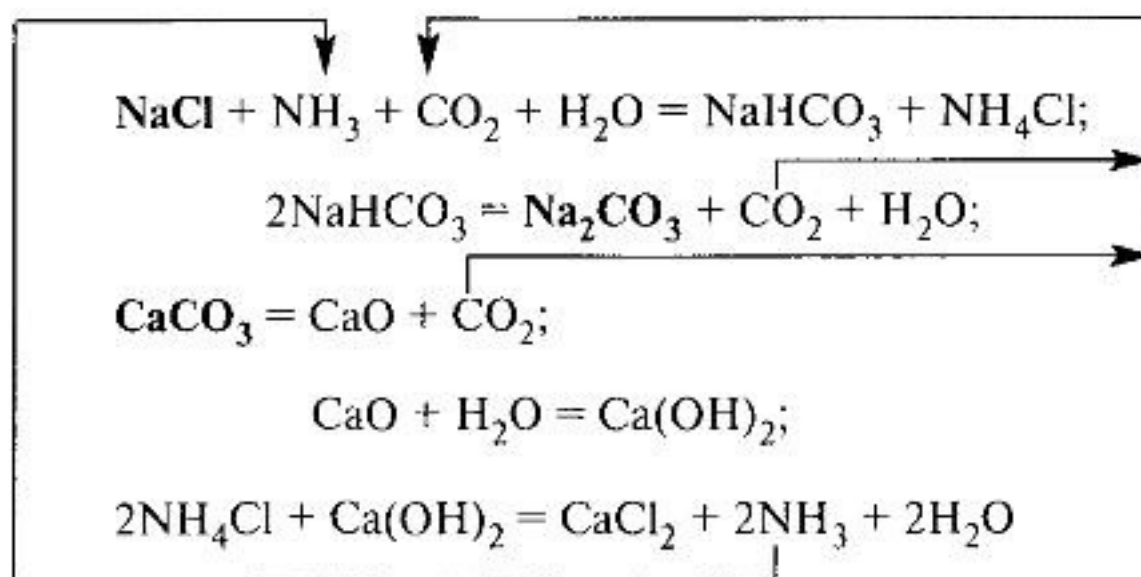
Производство аммиака из природного газа (метана) требует проведения нескольких химических реакций:



Получение серной кислоты из серы протекает через следующие превращения:



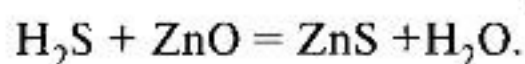
Приведенные химические схемы, представленные в виде стехиометрических уравнений, отражают последовательную связь в системе превращения сырья в продукт. Примером более сложной связи между химическими превращениями в ХТС может послужить производство соды Na_2CO_3 из поваренной соли NaCl и известняка CaCO_3 , в котором некоторые вещества, образующиеся в отдельных стадиях превращения, направляются в другие стадии:



Данная система уравнений — химическая схема — показывает генеральный путь превращения сырья в продукт. Однако химический процесс не ограничивается реализацией только этих превращений — необходимы дополнительные стадии, обеспечивающие эти химические преобразования или детализирующие их, что представлено в следующем описании процесса.

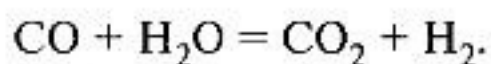
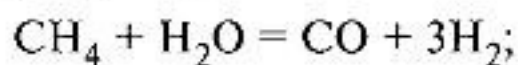
Операционная модель представляет основные стадии (операции) переработки сырья в продукт, в том числе обеспечивающие протекание основных превращений. Производство аммиака будет описано следующей операционной моделью.

1. Очистка природного газа от серосодержащих соединений адсорбцией сероводорода, который мешает дальнейшим превращениям

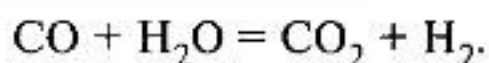


В разделе 6.2.3 будет рассмотрено, почему сера, содержащаяся в природном газе, оказывается только в виде сероводорода.

2. Конверсия метана с водяным паром. И природный газ CH_4 , и вода H_2O являются сырьем для получения одного из компонентов для синтеза аммиака — водорода H_2 . В этом превращении протекают одновременно две реакции

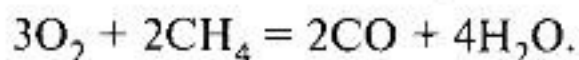


3. Конверсия оксида углерода с водяным паром (в предыдущем процессе оксид углерода CO не полностью превращается в CO_2 из-за равновесных ограничений)



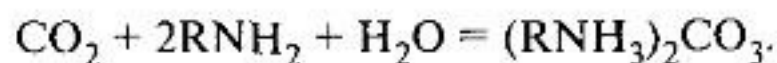
Осуществление перечисленных этапов производства позволяет достигать максимально возможного извлечения водорода из исходного сырья — метана CH_4 и воды H_2O .

4. Получение азота N_2 — второго исходного компонента для синтеза аммиака, который в современных схемах получают из воздуха путем «выжигания» из него кислорода:

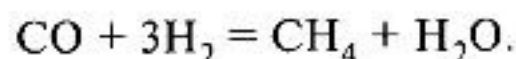


Это не только наиболее простой способ освобождения азота воздуха от кислорода, но и энергосберегающий, так как сжигание части природного газа все равно необходимо для обеспечения теплотой всего процесса.

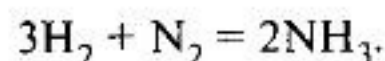
5. Абсорбция диоксида углерода — удаление CO_2 из газа после конверсии. Его поглощают раствором моноэтаноламина



6. Очистка газа после конверсии от оксида углерода CO. На стадии 3 небольшое количество CO остается, что мешает дальнейшим превращениям. Его удаляют, превращая в безвредный метан



7. Синтез аммиака (после всех стадий получается чистая азотоводородная смесь, содержащая пренебрежимо малое количество примеси CH_4)



Химическая и описательная схемы дают общее представление о производстве и структуре процесса. Для дальнейшего рассмотрения ХТС удобнее использовать графические модели.

Функциональная модель (схема) строится на основе химической и операционной и наглядно отражает основные стадии химико-технологического процесса и их взаимосвязь. Каждая стадия представлена прямоугольником, связи — линиями между ними. На рис. 5.3 показана функциональная схема производства аммиака, соответствующая приведенной выше операционной модели. Цифры на схеме соответствуют стадиям операционной модели (причина объединения стадий 2 и 4 будет подробно объяснена при рассмотрении производства). Элементы соединены последовательно. На рис. 5.4 показана функциональная схема производства соды, построенная на основе ее химического описания. Она сложнее предыдущей, содержит параллельные и обратные связи.

Представление основных операций химико-технологического процесса в виде функциональной схемы весьма удобно для его понимания. Она дает общее представление о функционировании ХТС и служит предпосылкой для аппаратного оформления и более детальной разработки ХТС.

Приведем еще один пример функциональной схемы — синтез аммиака, т.е. рассмотрим подсистему 7 в производстве аммиака как ХТС. Реакция водорода с азотом вследствие обратимости протекает не пол-

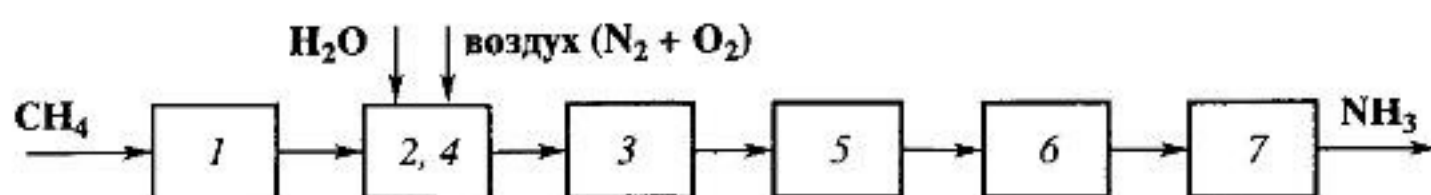


Рис. 5.3. Функциональная схема производства аммиака. Цифры на схеме соответствуют стадиям операционной модели



Рис. 5.4. Функциональная схема производства соды

ностью, поэтому синтез аммиака включает три стадии и представлен следующей операционной моделью.

А. Синтез аммиака $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$.

Б. Выделение аммиака.

В. Возврат (рецикл) непрореагировавших водорода и азота в реактор (на стадию А).

Функциональная схема показана на рис. 5.5.

Технологическая модель (схема) показывает элементы системы, порядок их соединения и последовательность технологических операций. В технологической схеме каждый элемент (агрегат, аппарат, ма-

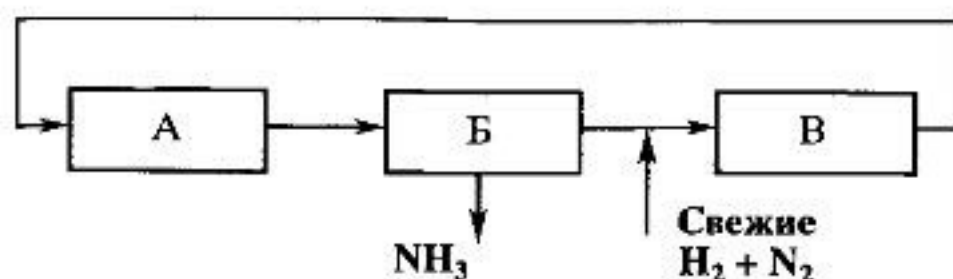


Рис. 5.5. Функциональная схема синтеза аммиака:

А — синтез NH_3 ; Б — выделение NH_3 ; В — компрессия и рециркуляция непрореагировавших компонентов

шина) имеет общепринятое изображение, соответствующее его внешнему виду. Связи изображают обычно линиями со стрелками или иногда в виде трубопроводов. Нередко расположение аппаратов соответствует их примерной расстановке в цехе. На технологической схеме могут быть приведены краткие данные о параметрах процесса.

На рис. 5.6 приведена технологическая схема синтеза аммиака. Азотоводородная смесь поступает в реактор 1. Нагретая за счет теплоты экзотермической реакции прореагировавшая реакционная смесь охлаждается в трех теплообменниках. В первом из них 2 газ, состоящий из полученного аммиака и непрореагировавших азота и водорода, охлаждается водой. Во втором теплообменнике 3 газ отдает тепло для подогрева исходной смеси, направляемой в реактор. Окончательное охлаждение происходит в воздушном холодильнике 4, после чего частично сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 5 и собирается в сборнике 6 как продукт. Но охлаждение до температуры окружающей среды недостаточно для полного выделения аммиака, и газ из сепаратора направляется в конденсационную колонну 8. Здесь газ охлаждается до $-3 \div -2$ градусов, и полученный аммиак отделяют от газа, в котором его остается 3–5%, и направляют в сборник. Охлаждение осуществляют за счет испарения жидкого аммиака в испарителе 9 (подобно аммиачному холодильнику), причем испаритель может быть конструктивно совмещен с конденсационной колонной. Оставшийся холодный газ подогревают в теплообменнике 3 и возвращают в колонну синтеза 1. Обеспечивают циркуляцию потока циркуляционным компрессором 7, в который перед этим добавляют свежую азотоводородную смесь. На продемонстрированной схеме штриховыми линиями выделены элементы функциональной схемы. Отметим, что элемент В циркуляции газа «встроен» в элемент Б — выделение аммиака происходит перед и после циркуляционного компрессора.

Технологическую схему получают в результате научной разработки данного способа производства, технологической и конструктивной проработки схем, узлов и аппаратов. Следует отметить наглядность

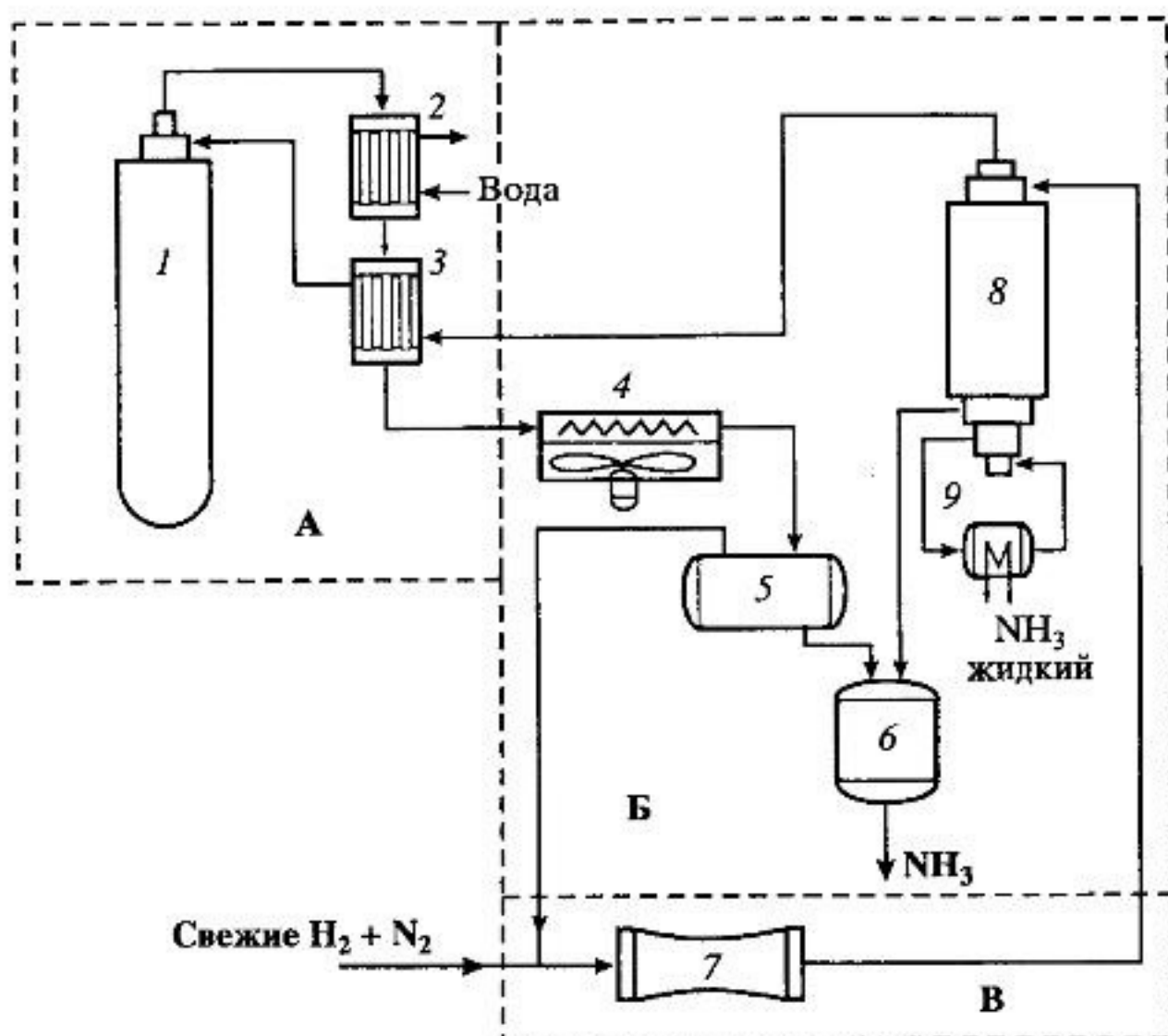


Рис. 5.6. Технологическая схема синтеза аммиака:

1 — колонна (реактор) синтеза NH_3 ; 2, 3 — теплообменники; 4 — воздушный холодильник; 5 — сепаратор; 6 — сборник аммиака; 7 — циркуляционный компрессор; 8 — конденсационная колонна; 9 — испаритель

отображения конкретного производства, которая дает почти осязаемое представление о нем. Технологические схемы используют как при эксплуатации производства, так и его проектировании. Она входит в проектную и техническую документацию каждого производства.

Структурная модель (схема) в отличие от технологической включает элементы ХТС в виде простых геометрических фигур (прямоугольников, кругов). Изображение аппаратов обезличено, но это значительно упрощает общий вид структуры ХТС. На рис. 5.7, а показана структурная схема синтеза аммиака (сравните рис. 5.7, а и рис. 5.6), где общий характер структуры ХТС представлен очень наглядно, легко прослеживается направленность потоков. Изображение даже сложной ХТС весьма наглядно, в ней удобно менять положение элементов, «проигрывая» различные варианты разрабатываемой ХТС. Наглядность связей позволяет легко составлять математическое описание, прослеживая связи между элементами, что существенно при автоматизированном проектировании.

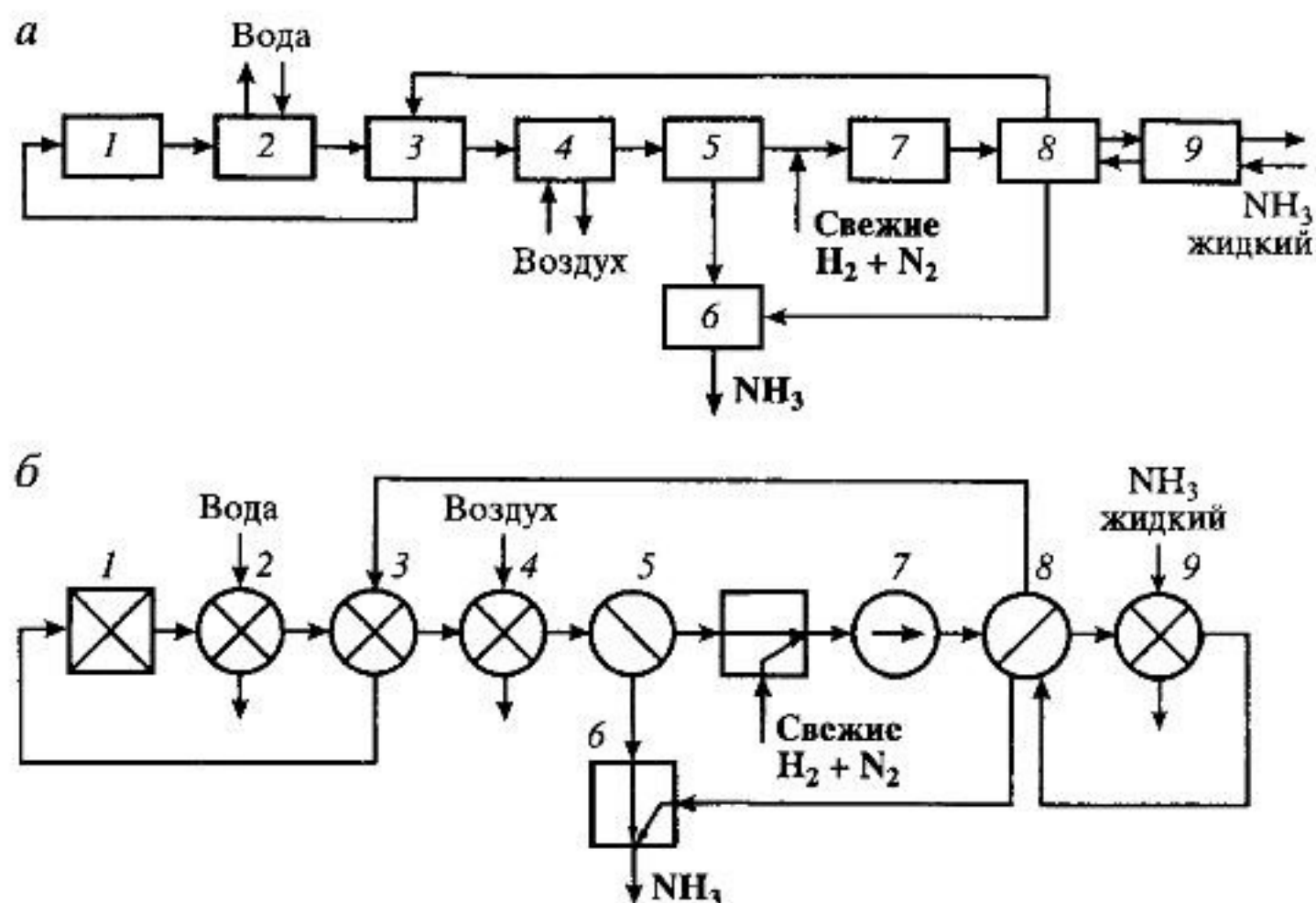


Рис. 5.7. Структурная (а) и операторная (б) схемы синтеза аммиака (обозначения элементов те же, что и на рис. 5.6)

Специальные схемы применяют при анализе и расчетах ХТС, используя специальные математический аппарат и вычислительные методы. Поскольку в данном учебнике они использоваться не будут, упомянем лишь одну из них — операторную схему. Если в структурной схеме все элементы обозначены, то в операторной каждый элемент представлен специальным обозначением, называемым «технологический оператор». Принятые обозначения показаны на рис. 5.8. Они помогают распознать на схеме, какие преобразования (операции) происходят с потоком в элементе. Операторная схема синтеза аммиака показана на рис. 5.7, б рядом со структурной. Зная обозначения элементов, такая схема становится удобной при автоматизированных расчетах на ЭВМ — каждому виду элемента соответствует определенная подпрограмма (или блок) вычислительной системы.

Математическая модель (описание). Приведенные выше модели (описания, схемы) дают общее представление о ХТС. Для количественных выводов о ее функционировании необходимо иметь математическую модель. Как было определено выше, система — совокупность элементов и связей, и ее модель будет представлена двумя системами уравнений — для элементов и связей.

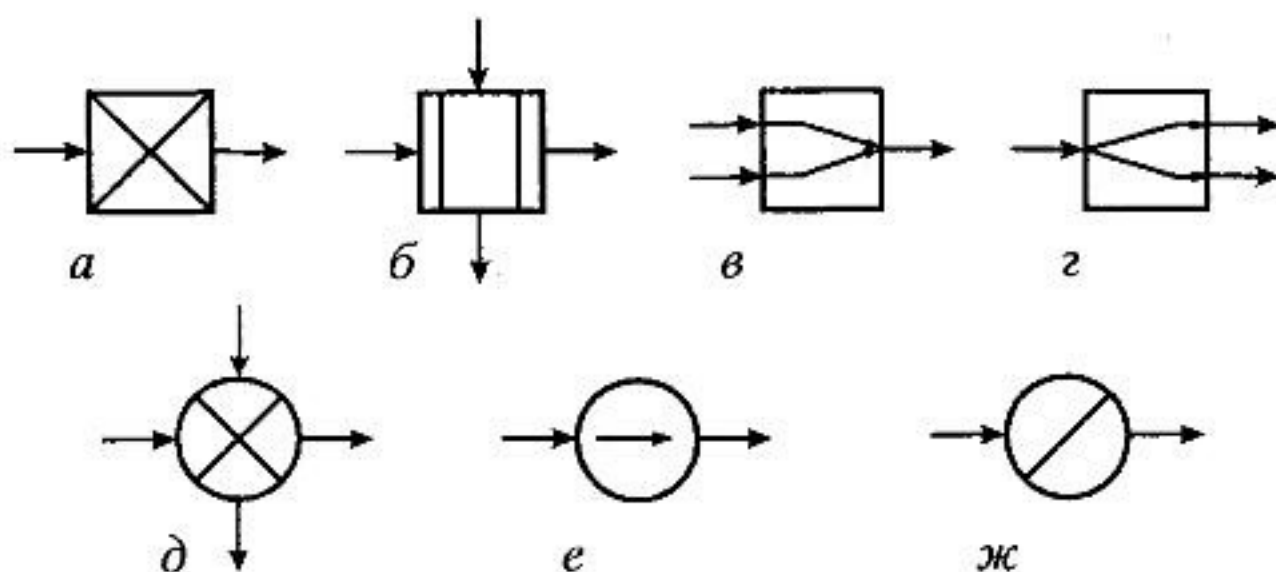


Рис. 5.8. Технологические операторы:

a — химического превращения; *б* — массообмена; *в* — смешения; *г* — разделения; *д* — теплообмена; *е* — сжатия, расширения; *ж* — изменения агрегатного состояния

В элементе происходит преобразование потоков. Математическая модель процесса в элементе устанавливает связь параметров выходных потоков \bar{Y}_k их k -го элемента и входящих в него \bar{X}_k . Показатели потока — это его величина, состав (концентрации), температура, давление, теплосодержание и другие параметры. На состояние потока на выходе могут влиять некоторые параметры \bar{U}_k , с помощью которых управляют процессом или которые меняются в процессе эксплуатации (управляющие параметры). В общем виде

$$\bar{Y}_k = F_k(\bar{X}_k, \bar{U}_k). \quad (5.1)$$

Черточки над \bar{Y}_k , \bar{X}_k , \bar{U}_k означают множество параметров (концентрации, температура и другие). Уравнения (5.1) должны показывать зависимости состояния потоков на выходе из элемента от состояния потоков на входе в него. Конечно, можно использовать математические модели реактора, абсорбера, компрессора и других аппаратов и машин. Однако, эти модели, основанные на механизме протекания процесса внутри элемента, достаточно сложны и потому кроме состояния входных и выходных потоков дадут много дополнительной информации, избыточной для расчета ХТС. Удобнее использовать другие модели, основанные на законах сохранения массы и энергии только между входными и выходными потоками каждого элемента ХТС.

Связи в ХТС определяют, из какого элемента в какой передается поток. Поскольку передача потока происходит без его изменения, то уравнения связи в общем виде выглядят так:

$$\bar{X}_k = \alpha_{l-k} \bar{Y}_l \quad (5.2)$$

где $\alpha_{l-k} = 1$ для потока, выходящего из l -го элемента и входящего в k -й элемент; $\alpha_{l-k} = 0$, если между l -м и k -м элементами нет связи.

Для обозначения входящих в ХТС и выходящих из нее потоков обычно используют индекс «0», обозначающий внешнюю среду.

Система уравнений (5.1)–(5.2) довольно громоздка и решается, как правило, с помощью электронных вычислительных машин.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Дайте определение понятиям: химическое производство, химико-технологический процесс, химико-технологическая система и объясните их (см. также гл. 2).
2. В чем заключается метод системного анализа для исследования химико-технологического процесса?
3. Что может служить производственным эквивалентом химико-технологической системы?
4. Из каких частей состоит химико-технологическая система?
5. Какие подсистемы можно выделить в химико-технологической системе?
6. Какие элементы химико-технологической системы Вы можете указать? Их назначение и примеры в производстве.
7. Что такое связь в химико-технологической системе? Какие типы связей и их назначение Вы знаете?
8. Как отображается химико-технологическая система (виды ее модели)?
9. Приведите пример химической, операционной и функциональной схем какого-либо производства.
10. Чем отличаются технологическая и структурная схемы химического производства? Покажите это на примере производства аммиака.

■ 5.4. СОСТОЯНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.4.1. Основные понятия и определения

Чтобы судить о свойствах ХТС, показателях ее функционирования, эффективности управления процессами в ней, необходимо определить состояние ХТС.

Состояние, или режим, ХТС определяется параметрами (показателями) потоков (связей) и состоянием аппаратов (элементов).

Параметры потоков — химические, физико-химические и физические данные о потоке. К ним относятся:

- *параметры состояния*: количество потока между элементами в еди-

ницу времени (расход), фазовый состав, химический состав, температура, давление, теплосодержание;

- *параметры свойств*: теплоемкость, плотность, вязкость и др.

Параметры свойств потока могут быть определены из параметров его состояния и свойств индивидуальных компонентов. Для описания энергетических и информационных потоков используются свои показатели (напряжение и сила тока, форма и интенсивность управляющего сигнала и другие характерные признаки).

Понятно, что для каждой конкретной цели исследования и вида ХТС (подсистемы) требуется определенный набор данных. Например, если в задачу изучения входит определение распределения веществ по системе, достаточно определить величину потоков, их химический состав и, возможно, фазовый состав, давление, а энергетические потери в ХТС будут зависеть от величины и скорости движения потоков, их давления, плотности, вязкости и, вероятно, теплосодержания.

Состояние элемента (аппарата, машины, агрегата) включают данные, от которых зависит изменение показателей потока в элементе. Это могут быть:

- *регулирующие воздействия*, например температура хладагента, отводящего теплоту из реактора, или подача пара в паровую турбину;
- *изменяемые при эксплуатации характеристики аппарата и условия процесса в нем*, например изменение условий процесса в реакторе вследствие дезактивации катализатора или в теплообменнике из-за загрязнения его поверхности.

Соответствующие данные входят в описание элемента (5.1) и были названы управляющими параметрами. Их влияние на процесс в аппарате (элементе) определяется при изучении процесса и проявляется при анализе ХТС как эффекта преобразования входящего в элемент потока в выходящий.

Далее основное внимание будет уделено определению состояния всех технологических потоков в ХТС при заданных параметрах потоков на входе в ХТС и полученных данных об изменении потока в каждом элементе.

Расчет ХТС — определение параметров потоков в ХТС заданной структуры и с заданным состоянием ее элементов.

Очевидно, что при любых изменениях состояния потоков в элементе ХТС, ее подсистеме или ХТС в целом должны соблюдаться законы сохранения массы и энергии.

Рассмотрим ХТС, состоящую из теплообменника, реактора и системы разделения (рис. 5.9), в которой штриховыми линиями окружены: один элемент — реактор (R); подсистема реактора с теплообменни-

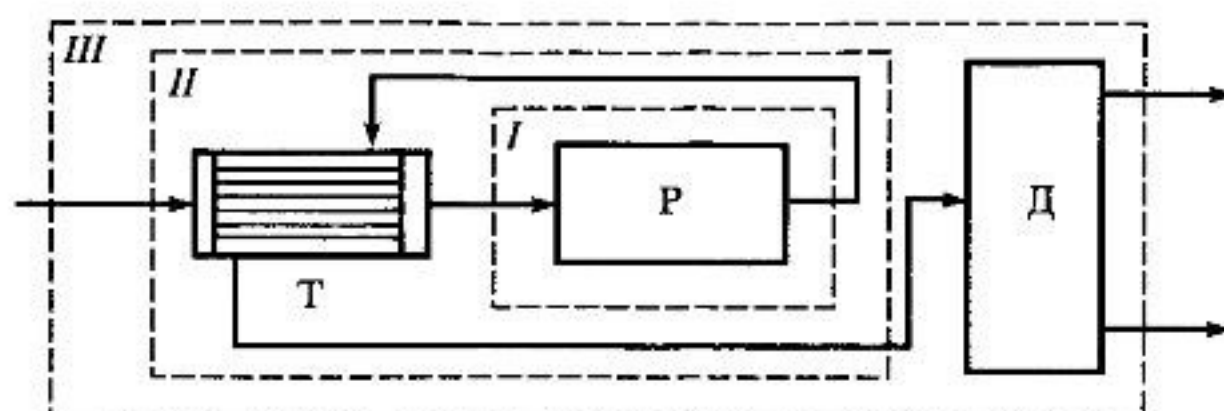


Рис. 5.9. К определению баланса массы и теплоты в ХТС:

Т – теплообменник; Р – реактор; Д – система разделения

ком (II); вся ХТС (III). В каждую из этих «оболочек» входят и выходят потоки и внутри каждой из них с ними происходят какие-то изменения. Фактически каждая из «оболочек» есть подсистема ХТС. В соответствие с законами сохранения массы и энергии для каждого элемента ХТС или подсистем в стационарном состоянии должны соблюдаться следующие соотношения:

сохранение массы для потоков

$$\sum_j G_{j,\text{вх}} = \sum_l G_{l,\text{вых}}; \quad (5.3)$$

сохранение массы для каждого i -го компонента

$$\sum_j G_{ij,\text{вх}} + \sum_k G_{ik,\text{ист}} = \sum_l G_{il,\text{вых}}; \quad (5.4)$$

сохранение энергии

$$\sum_j Q_{j,\text{вх}} + \sum_k Q_{k,\text{ист}} = \sum_l Q_{l,\text{вых}}. \quad (5.5)$$

Здесь $G_{j,\text{вх}}$, $G_{l,\text{вых}}$ – массы входящих в «оболочку» потоков и выходящих из нее; $G_{ij,\text{вх}}$, $G_{il,\text{вых}}$ – массы i -го компонента во входящих и выходящих потоках; $G_{ik,\text{ист}}$ – источники i -го вещества внутри «оболочки» в результате, в основном, химических превращений (для образующихся веществ $G_{ik,\text{ист}} > 0$, для расходующихся – $G_{ik,\text{ист}} < 0$, для нереагирующих – $G_{ik,\text{ист}} = 0$); $Q_{j,\text{вх}}$, $Q_{l,\text{вых}}$ – теплота входящих и выходящих потоков; $Q_{k,\text{ист}}$ – источники теплоты внутри «оболочки», которыми могут быть химическая реакция, фазовые превращения, изменение импульса потока (сжатие, расширение).

Уравнения (5.3)–(5.5) есть балансы, представленные равенством массы или теплоты между входящими и выходящими потоками для каждого элемента или подсистемы ХТС. Связь между элементами не меняет состояние потока, и потому масса и энергия в нем не меняется. Таким образом, расчет ХТС представляет собой установление балансов массы и теплоты для всех его элементов с учетом связей между ними. Такой расчет называют балансовым расчетом или просто балансом, различая *материальный баланс* (5.3), (5.4) и *тепловой баланс* (5.5) химико-технологической системы и ее частей.

Расчет ХТС можно осуществлять, используя математические модели, также основанные на балансовых соотношениях. Однако, описание процесса даже в отдельном технологическом аппарате — задача непростая сама по себе, а ХТС включает много разнообразных аппаратов, сложным образом связанных друг с другом, поэтому ее расчет с использованием математических моделей процессов в каждом аппарате становится весьма громоздкой задачей даже для современных ЭВМ. Нередко при разработке ХТС еще нет проектов технологических аппаратов и, значит, отсутствуют математические модели. Кроме того, результатом расчета ХТС являются балансы потоков, и необходимость включать в него детали расчета отдельных аппаратов отсутствует. Поэтому в расчетах ХТС, особенно находящихся на стадии разработки, используют иные подходы к составлению математических моделей ее элементов — основанные на балансовых соотношениях.

Поскольку в технологических аппаратах происходит изменение состояния потоков, рассмотрим сначала составление материального и теплового балансов между входными и выходными потоками элементов ХТС, а затем — способы расчета балансов ХТС в целом с учетом связей между ее элементами. Химический состав и количество многокомпонентной смеси позволяет определить почти все ее свойства, рассчитать содержание каждого из компонентов и, следовательно, производительность, в том числе, расход исходной смеси, количество отходов и многое другое. Для расчета тепловых потоков еще необходимы состав и количество материальных потоков. Поэтому с определения материального баланса и начнем расчет состояния химико-технологической системы.

Заранее оговорим, что материальный баланс основан на законе сохранения массы вещества, и потому в дальнейшем количества веществ и величины потоков будем определять, как правило, в массовых единицах, обозначаемых буквой G с необходимыми индексами.

5.4.2. Материальный баланс элемента химико-технологической системы с химическими превращениями

Изменение химического состава реагирующей смеси, происходящее в результате протекания превращения в реакционном элементе (реактор, реакторный узел), описывается стехиометрическими уравнениями. В разд. 3.1 были подробно описаны правила и приемы их составления: они должны быть стехиометрически независимыми; их количество должно быть строго определено; в левой части уравнения должно стоять одно и то же исходное ключевое вещество.

Напомним некоторые соотношения, необходимые при расчете ХТС:

$$\text{количество } i\text{-го компонента} \quad N_i = N_{i0} + \sum_j^R (N_{10} v_{ij} x_j); \quad (5.6)$$

$$\text{концентрация } i\text{-го компонента} \quad C_i = N_i / \sum_i^B N_i; \quad (5.7)$$

$$\text{парциальное давление компонента} \quad p_i = PC_i; \quad (5.8)$$

$$\text{селективность по } i\text{-му продукту} \quad S_i = N_{10} x_j / \sum_j^R N_{10} x_j; \quad (5.9)$$

$$\text{выход } i\text{-го продукта} \quad E_i = N_{10} x_j / N_{10}; \quad (5.10)$$

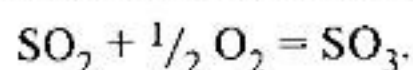
Здесь R — число стехиометрических уравнений; B — число компонентов в потоке; индекс « i » относится к i -му веществу, индекс « j » — к j -му стехиометрическому уравнению.

Эти формулы получены для уравнений, в которых первое исходное вещество входит во все стехиометрические уравнения со стехиометрическим коэффициентом $v_{1j} = 1$. Степени превращения x_j в каждом стехиометрическом уравнении заданы для этого же вещества, а уравнения (5.9) и (5.10) выведены в предположении, что i -й компонент-продукт, для которого определяют селективность и выход, образуется только в j -м стехиометрическом уравнении (тогда $E_i = x_j$). Количества компонентов в этих формулах измеряются в молях (обозначение M), как это традиционно принято в химических науках.

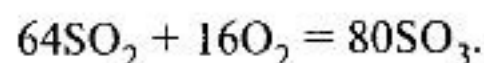
При составлении материального баланса в качестве определенного параметра, относительно которого рассчитываются остальные, обычно задают степени превращения исходного вещества во всех независимых стехиометрических уравнениях. Сначала из уравнения (5.6) опре-

деляются количества всех выходящих из элемента компонентов и затем другие показатели процесса (селективность, выход продукта) и параметры потока (его количество, концентрации). Иногда в исходных условиях расчета могут быть заданы и другие показатели химического превращения, например, количество продуктов, концентрации компонентов или их выход, селективность. В таком случае перед выводом материального баланса их пересчитывают в степени превращения, используя уравнения (5.6)–(5.10).

Стехиометрические уравнения с «массовыми» стехиометрическими коэффициентами. В расчетах материального баланса реакционного элемента используют и другие формы записи химических превращений. Стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях, отражающие количества компонентов, вступающих в химическое взаимодействие и традиционно измеряемые в молях, можно выразить в массовых величинах, умножив «мольные» коэффициенты на молекулярную массу. Например, в «мольном» выражении стехиометрических коэффициентов окисление диоксида серы выглядит так:



Это же уравнение с «массовыми» стехиометрическими уравнениями (молекулярные массы SO_2 , O_2 , SO_3 – 64, 32, 80 соответственно) будет выглядеть по-другому:



В такой записи очевиден материальный баланс: суммарная масса исходных веществ равна массе продукта. Для расчета можно использовать формулы (5.6), (5.7), (5.9), (5.10) с «массовыми» стехиометрическими коэффициентами. Естественно, что и другие переменные в них также должны иметь «массовую» размерность (количества веществ G , а не N , концентрации g , а не C , и другие). Используя уравнение (5.6) с «массовыми» стехиометрическими коэффициентами ν_{ij} , можно сразу получить массовый баланс в реакционном элементе.

Суммарное (брутто-) стехиометрическое уравнение. Другой формой записи химических превращений является составление брутто-стехиометрических уравнений, которые используются в ряде случаев, когда необходимо получить материальный баланс подсистемы и даже ХТС в целом, где протекают последовательно ряд превращений.

Рассмотрим пример: в производстве азотной кислоты нужно определить количество HNO_3 , образующейся из 1 тонны аммиака. В химико-технологическом процессе протекают следующие реакции:

окисление аммиака

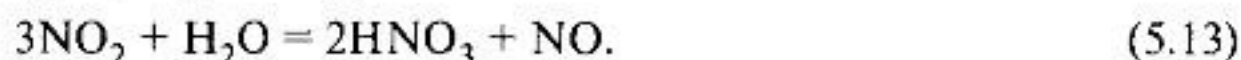


(для простоты объяснения полагаем, что NH_3 полностью окисляется до NO);

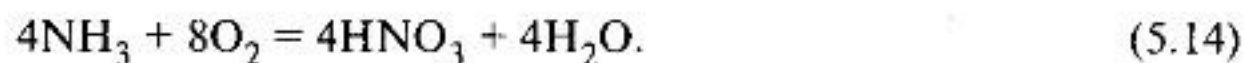
окисление оксида азота



и хемосорбция диоксида азота

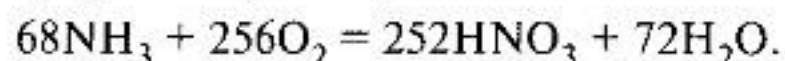


В абсорбционную колонну подается кислород, и образующийся оксид азота повторно окисляется до NO_2 по реакции (5.12). Таким образом, образование азотной кислоты представлено стехиометрическими уравнениями (5.11)–(5.13). Умножим первое из них на 1, второе – на 3, третье – на 2 и сложим их. Получим суммарное стехиометрическое уравнение (брутто-уравнение)



Конечно, такой реакции не существует. Но из данного стехиометрического уравнения сразу становится видно, в каких соотношениях реагенты вступают во взаимодействие друг с другом вне зависимости от схемы превращений. В рассмотренном случае 1 моль HNO_3 образуется из одного моля аммиака и двух молей кислорода.

Умножим стехиометрические коэффициенты уравнения (5.14) на молекулярные массы соответствующих компонентов ($\text{NH}_3 - 17$, $\text{O}_2 - 32$, $\text{HNO}_3 - 63$, $\text{H}_2\text{O} - 18$) и получим



Таким образом, для производства 252 кг HNO_3 необходимо затратить 68 кг NH_3 , а на 1 т (1000 кг) HNO_3 пойдет $68 \cdot 1000 / 252 = 270$ кг аммиака. Удобство записи суммарного (брутто-) стехиометрического уравнения очевидно.

Равновесные химические реакции. Балансовый расчет может быть применен для обратимых химических реакций. В этом случае в качестве исходных условий должна быть задана еще и температура. Зная это, становится известна и константа равновесия K_p , связанная с концентрациями веществ уравнениями [см. также (3.37) и (3.38)]

$$K_p = \prod_i C_i^{v_i} \quad \text{или} \quad K_p = \prod_i P_i^{v_i}. \quad (5.15)$$

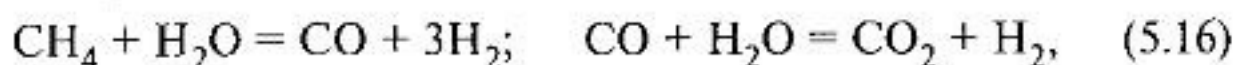
Концентрации компонентов можно записать в виде их зависимостей $C_i(x)$ от степени превращения одного из компонентов x , используя уравнения (5.6) и (5.7). Подставив полученные выражения $C_i(x)$ в уравнение (5.15), получим зависимость вида

$$K_p = f(x),$$

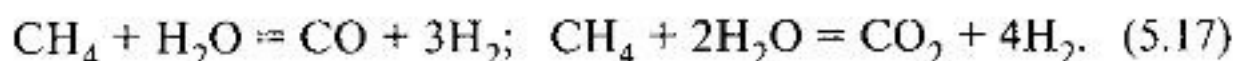
из которой получаем значение x , соответствующее равновесной степени превращения x_p . Далее из уравнения (5.6) находим количества всех компонентов в равновесной смеси, а из (5.7) — равновесные концентрации.

Для сложного превращения, которое описывается несколькими стехиометрическими уравнениями, будет получено несколько зависимостей $K_p = f(x)$, количество которых определяется числом стехиометрически независимых уравнений. Надо заметить, что стехиометрические уравнения, используемые для равновесия и для баланса, могут не совпадать.

Рассмотрим пример такого расчета материального баланса в паровой конверсии метана, полагая, что в ней достигается равновесие. Протекают две реакции:



для которых известны константы равновесия, соответственно, K_{p1} и K_{p2} . Для получения материального баланса воспользуемся иными стехиометрическими уравнениями, в левые части которых входит ключевое вещество метан:



Второе из них получено сложением уравнений (5.16). Присвоим индексы компонентам: «1» — CH_4 , «2» — H_2O , «3» — H_2 , «4» — CO , «5» — CO_2 . Степени превращения CH_4 по первому уравнению — x_1 ; по второму — x_2 . Тогда общая степень превращения метана — $x = x_1 + x_2$. Исходная реакционная смесь состоит из CH_4 и H_2O в количестве N_{10} и N_{20} . В соответствие с формулой (5.6) получаем выражения для количества каждого компонента, выраженные через степени превращения метана x_1 и x_2 ,

$$N_1 = N_{10} - N_{10} x_1 - N_{10} x_2 = N_{10}(1 - x_1 - x_2); \quad (5.18)$$

$$N_2 = N_{20} - N_{10} x_1 - 2N_{10} x_2 = N_{20} - N_{10}(x_1 + 2x_2); \quad (5.19)$$

$$N_3 = 3N_{10} x_1 + 4N_{10} x_2 = N_{10}(3x_1 + 4x_2); \quad (5.20)$$

$$N_4 = N_{10} x_1; \quad (5.21)$$

$$N_5 = N_{10} x_2. \quad (5.22)$$

Общее число молей $\sum N_i = N_{10}(1 + 2x_1 + 2x_2) + N_{20}$. Находим парциальные давления компонентов из уравнений (5.7) и (5.8). Например,

для метана

$$p_1 = P \frac{N_1}{\sum N_i} = P \frac{N_{10}(1 - x_1 - x_2)}{N_{10}(1 + 2x_1 + 2x_2) + N_{20}} = P \frac{1 - x_1 - x_2}{1 + \lambda + 2x_1 + 2x_2}.$$

Здесь использовано принятое обозначение соотношения «пар : газ» в исходной смеси $\lambda = N_{20}/N_{10}$. Аналогично находят все p_i . В условиях равновесия

$$\begin{aligned} K_{p1} &= \frac{p_4 p_3^3}{p_1 p_2} = \frac{P^2 x_1 (3x_1 + 4x_2)^3}{(1 - x_1 - x_2)(\lambda - x_1 - 2x_2)(1 + \lambda + 2x_1 + 2x_2)^2}; \\ K_{p2} &= \frac{p_5 p_3}{p_4 p_2} = \frac{x_2 (3x_1 + 4x_2)}{x_1 (\lambda - x_1 - 2x_2)}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Заметим, что константы равновесия для реакций (5.16) известны, а количества компонентов получены из других стехиометрических уравнений — (5.17). Для заданной температуры, определяющей значения K_{p1} и K_{p2} , из системы двух уравнений (5.23) далее вычисляем x_1 и x_2 , которые являются равновесными степенями превращения метана. Затем из выражений (5.18)–(5.22) рассчитываем количества всех компонентов N_i и, наконец, из (5.7) — равновесный состав прореагировавшей смеси.

5.4.3. Материальный баланс элемента химико-технологической системы без химических превращений

Несмотря на все разнообразие технологических аппаратов, элементы ХТС можно объединить в несколько групп для составления материального баланса между входными и выходными потоками.

Элемент без химических и фазовых превращений (теплообменник, насос, дробилка). Естественно, что ни масса потока G , ни масса компонентов G_i в нем меняться не будут: $G_{\text{вх}} = G_{\text{вых}}$, $G_{i,\text{вх}} = G_{i,\text{вых}}$ и при рассмотрении только материального баланса такие элементы можно не включать.

Смеситель объединяет два потока (рис. 5.10). Материальный баланс определяется равенством суммарной массы входящих потоков $G_{1,\text{вх}}$, $G_{2,\text{вх}}$ массе выходящего потока $G_{\text{вых}}$:

$$G_{1,\text{вх}} + G_{2,\text{вх}} = G_{\text{вых}}$$

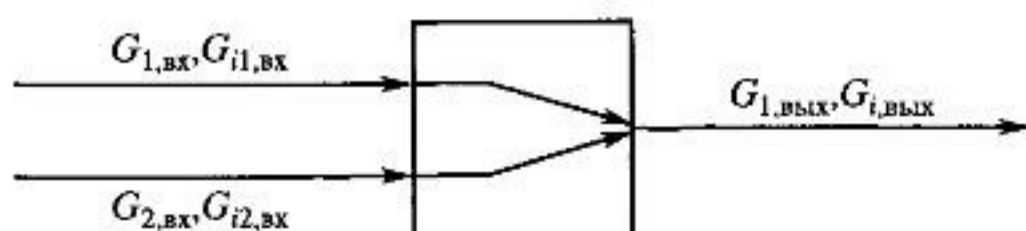


Рис. 5.10. Расчетный элемент ХТС — смеситель

и равенством суммарной массы каждого i -го компонента во входящих потоках $G_{i1,вх}$, $G_{i2,вх}$ их массе в выходящем потоке $G_{i,вых}$:

$$G_{i1,вх} + G_{i2,вх} = G_{i,вых}$$

Если все потоки находятся в одном фазовом состоянии, то вместо массовых количеств можно использовать объемные или мольные величины.

Концентрация компонента определяется его долей в смеси. Обозначим массовые доли i -го компонента в смешанном и двух входящих в смеситель потоках g_i , g_{i1} и g_{i2} соответственно:

$$\begin{aligned} g_{i1} &= \frac{G_{i1,вх}}{G_{1,вх}}; & g_{i2} &= \frac{G_{i2,вх}}{G_{2,вх}}; \\ g_i &= \frac{G_{i,вых}}{G_{вых}} = \frac{G_{i1,вх} + G_{i2,вх}}{G_{1,вх} + G_{2,вх}}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Чтобы пересчитать состав потока (концентрации компонентов) в другую размерность (мольная или объемная доли и др.), используют известные соотношения массы G , объема V и числа молей N вещества. Например:

$$G[\text{кг}] = M \cdot N[\text{кмоль}]; \quad G[\text{кг}] = \rho[\text{кг/м}^3] \cdot V[\text{м}^3];$$

для газа при нормальных условиях $V[\text{м}^3] = 22,4 N[\text{кмоль}]$.

Здесь M — молярная масса вещества; ρ — плотность вещества.

Обозначив соотношение величин смешиваемых потоков $\alpha = G_{1,вх}/G_{2,вх}$, преобразуем последнее равенство из выражений (5.24):

$$g_i = \frac{G_{i1,вх}/G_{2,вх} + G_{i2,вх}/G_{2,вх}}{G_{1,вх}/G_{2,вх} + 1} = \frac{\alpha G_{i1,вх}/G_{1,вх} + G_{i2,вх}/G_{2,вх}}{\alpha + 1}$$

и получим связь массовых концентраций i -го вещества в потоках

$$g_i = (\alpha g_{i1} + g_{i2})/(\alpha + 1). \quad (5.25)$$

Полученное выражение (5.25) позволяет получить нужное соотношение двух потоков для получения заданной концентрации g_i :

$$\alpha = (g_i - g_{i2}) / (g_{i1} - g_{i2}).$$

Последние соотношения позволяют решать задачи, которые часто встречаются в практике расчета ХТС. Типичный пример: имеется некоторый поток $G_{1, \text{вх}}$ с концентрацией i -го компонента g_{i1} . Необходимо получить поток с концентрацией этого компонента g_i . Требуется найти массу другого потока $G_{2, \text{вх}}$ с концентрацией этого же компонента в нем g_{i2} , которое нужно добавит в поток $G_{1, \text{вх}}$.

Делитель простой разделяет поток на два. Обычно он представляет собой трубопровод с ответвлением (рис. 5.11). Предположим, что один из выходящих из делителя потоков (пусть это будет первый) составляет определенную долю α входного потока:

$$G_{1, \text{вых}} = \alpha G_{\text{вх}}; \quad G_{2, \text{вых}} = (1 - \alpha) G_{\text{вх}}.$$

Соответственно, разделятся по потокам все компоненты:

$$G_{i1, \text{вых}} = \alpha G_{i, \text{вх}}; \quad G_{i2, \text{вых}} = (1 - \alpha) G_{i, \text{вх}}.$$

Концентрации компонентов во входящем и в выходящих потоках будут одинаковыми.

Делитель сложный разделяет входящий поток на два, но распределение компонентов между выходящими потоками не будет одинаковым. Такой расчетный элемент ХТС представлен массообменными аппаратами (конденсатор, абсорбер, адсорбер, ректификационная колонна, экстрактор, сушилка, фильтр).

В конденсатор (рис. 5.12, а) входит парогазовая смесь и выходят два потока: сконденсированные компоненты (конденсат) и несконденсировавшаяся часть входной смеси. Входящий поток в сушилке (рис. 5.12, б) разделяется на осушенное вещество и испаренные компоненты. Аналогичны процессы, протекающие в десорбере (удаление растворенного газа из жидкости изменением температуры, давления) и дистилляторе (частичное испарение компонентов сложной смеси).

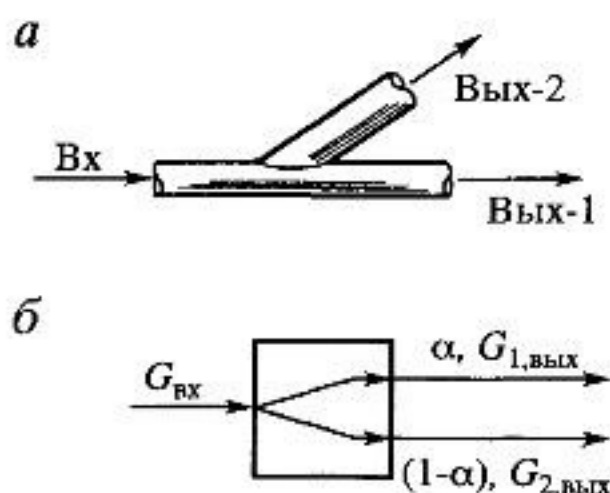


Рис. 5.11. Схема разветвления потока (а) и соответствующий расчетный элемент ХТС — простой делитель (б)

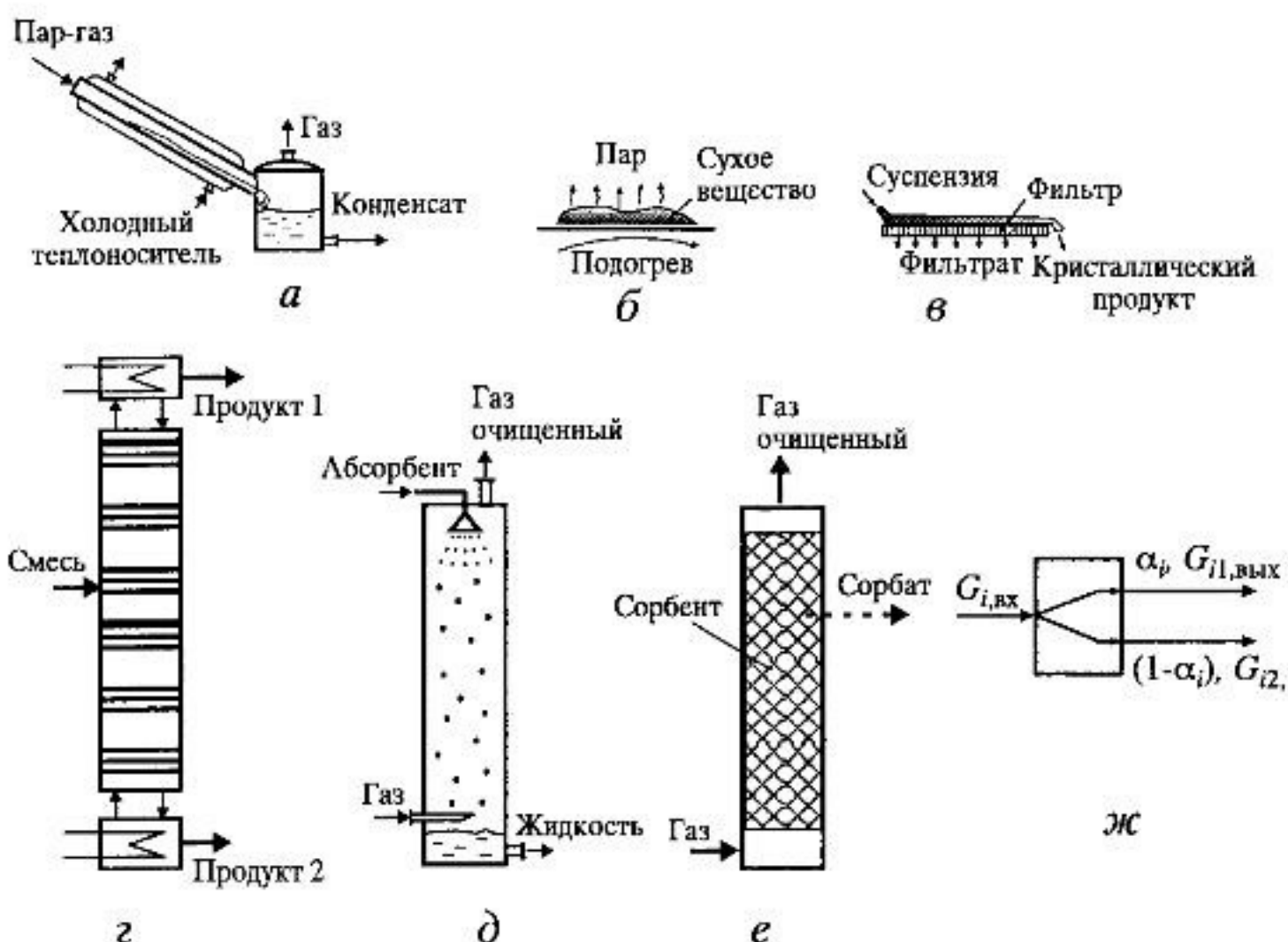


Рис. 5.12. Схемы разделения потоков:

в конденсаторе (а); сушилке (б); фильтре (в); ректификационной колонне (г); абсорбере (д); адсорбере (е) и расчетный элемент ХТС – сложный делитель (ж)

Помещаемая в фильтр (рис. 5.12, в) суспензия разделяется на твердый осадок и жидкий фильтрат. В ректификационной колонне (рис. 5.12, г) сложная смесь разделяется на два потока. В абсорбере (рис. 5.12, д) два контактирующих потока обмениваются компонентами реакционной смеси. Можно представить входные потоки как один входящий поток, компоненты которого распределяются между двумя выходящими потоками. Аналогичным образом может быть представлен процесс десорбции компонентов, растворенных в жидкости, путем пропускания через нее нерастворимого газа. Удаляемые из жидкости компоненты будут перераспределяться между выходящими потоками. Немного отличается процесс в адсорбере (рис. 5.12, е), где компоненты входящего потока поглощаются стационарным слоем сорбента. Тем не менее, будем условно полагать, что поглощаемый компонент выводится из системы, т.е. существует выходящий из аппарата псевдопоток некоторых компонентов (на рис. 5.12, е он показан пунктирной линией).

Все перечисленные процессы можно представить в одном расчетном элементе ХТС (рис. 5.12, ж), в котором происходит покомпонентное разделение входного потока с заданным для каждого процесса со-

отношением веществ. Обозначим α_i — доля i -го компонента, перешедшего в один из выходящих потоков (пусть это будет первый) и получим распределение компонентов в потоках, выходящих из сложного смесителя:

$$G_{i1, \text{вых}} = \alpha_i G_{i1, \text{вх}}; \quad G_{i2, \text{вых}} = (1 - \alpha_i) G_{i2, \text{вх}}.$$

Коэффициенты α_i могут быть определены из физико-химических свойств разделяемой смеси (например, данных по межфазному равновесию), свойств выходящих потоков (например, остаточная влажность осадка при фильтровании суспензии), данных о конкретном оборудовании. Рассмотрим два примера.

Фильтр для разделения суспензии (рис. 5.13). Входящий поток содержит $G_{\text{ТВ}}$ дисперсной (твердой) фазы и $G_{\text{Ж}}$ сплошной (жидкой) фазы. Осадок, остающийся на фильтре (выходящий поток 1), имеет массу оставшейся влаги $g_{\text{вл}}$, т.е. содержит g кг жидкости на 1 кг сухого твердого вещества. Полагаем, что твердая фаза отфильтровывается полностью, т.е. $\alpha_{\text{ТВ}} = 1$, и потому выходящий поток 1 имеет состав:

$$G_{\text{ТВ}1} = G_{\text{ТВ}}; \quad G_{\text{Ж}1} = g_{\text{вл}} \cdot G_{\text{ТВ}1}.$$

Фильтрат (выходящий жидкий поток 2) содержит только отфильтрованную жидкость (за исключением ее количества в осадке):

$$G_{\text{ТВ}2} = 0; \quad G_{\text{Ж}2} = G_{\text{Ж}} - g_{\text{вл}} \cdot G_{\text{ТВ}1}.$$

Из последних выражений получим коэффициент распределения жидкости $\alpha_{\text{Ж}}$ в выходных потоках

$$\alpha_{\text{Ж}} = G_{\text{Ж}1} / G_{\text{Ж}} = g_{\text{вл}} \cdot G_{\text{ТВ}} / G_{\text{Ж}},$$

который зависит от влажности осадка и соотношения дисперсной и сплошной фаз во входном потоке.

Конденсатор (рис. 5.14). Парогазовый поток, подающийся в конденсатор, состоит из неконденсирующихся газов в количестве $G_{\text{Г}}$ и пара в количестве $G_{\text{П}}$. При заданных температуре T и давлении P пар ча-

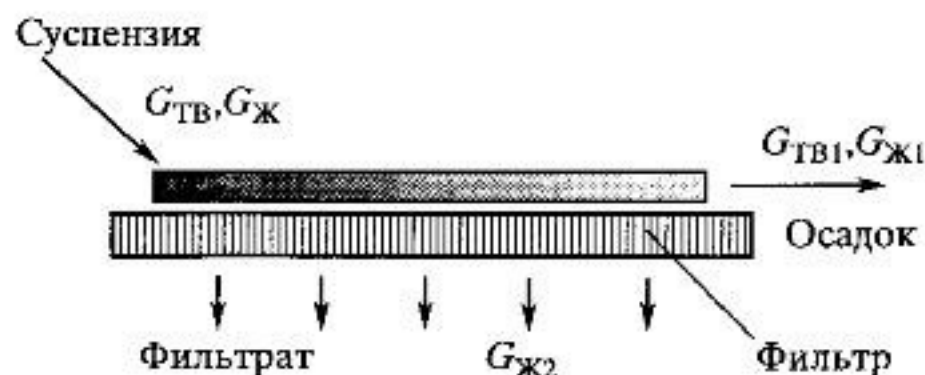


Рис. 5.13. Фильтр для разделения суспензии

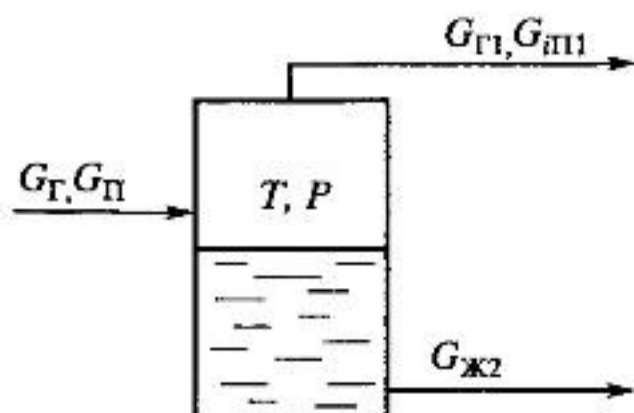


Рис. 5.14. Конденсатор

стично конденсируется. Из конденсатора выходят два потока — жидкий конденсат и газообразный поток с остатками несконденсировавшегося компонента. По такой схеме выделяют NH_3 от непрореагировавших N_2 и H_2 в синтезе аммиака. Газовые, неконденсирующиеся компоненты полностью переходят в выходящий парогазовый поток I :

$$G_{r1} = G_r \quad (5.26)$$

Содержание конденсирующегося компонента определяется его парциальным давлением p_{n1} , зависящим согласно закону Дальтона от общего давления P и мольной доли компонента n_{n1} по формуле $p_{n1} = P \cdot n_{n1}$. Перейдя к массовым количествам компонентов в потоке G_{n1} и G_{r1} , получим:

$$p_{n1} = P n_{n1} = P \frac{N_{n1}}{N_{n1} + N_{r1}} = P \frac{G_{n1}/M_n}{G_{n1}/M_n + G_{r1}/M_r} \quad (5.27)$$

(здесь N и M с индексами — число молей и молярная масса соответствующих компонентов).

Обе фазы находятся в равновесии, и потому парциальное давление пара в потоке I равно давлению его насыщенных паров над чистой жидкостью p^* , зависящей от температуры и известной для данного вещества:

$$p_{n1} = p^* \quad (5.28)$$

Подставив выражения (5.26) и (5.28) в (5.27), определим массу пара в выходящем парогазовом потоке I

$$G_{n1} = \frac{G_r \cdot M_n / M_r}{P/p^* - 1} \quad (5.29)$$

и массу конденсата в выходящем жидкостном потоке 2

$$G_{ж2} = G_n - G_{n1} \quad (5.30)$$

Таким образом, с помощью уравнений (5.26), (5.29) и (5.30) можно определить количества компонентов во всех выходных потоках рассматриваемого конденсатора.

Противоточный абсорбер (рис. 5.15). В массообменный аппарат входят два потока: сверху — абсорбент А в количестве G_A , снизу — поток из двух компонентов В и С в количестве соответственно G_B и G_C . В противоточном режиме вещество В поглощается сорбентом. Один из выходящих потоков насыщен абсорбентом (поток 1), а второй (поток 2), содержит остатки компонента В.

В предположении, что абсорбент А и вещество С взаимно не поглощаются и не смешиваются, определим их количества в выходных потоках, обозначенных соответствующими индексами:

$$G_{A1} = G_A; G_{A2} = 0; G_{C1} = 0; G_{C2} = G_C. \quad (5.31)$$

Полагаем, что в каждом сечении абсорбера устанавливается межфазное равновесие по веществу В. Тогда его концентрация в выходящем потоке 1 $g_{B1} = G_{B1}/(G_A + G_{B1})$ будет равновесной с концентрацией В во входящем потоке, $g_B = G_B/(G_C + G_B)$:

$$\frac{G_{B1}}{G_A + G_{B1}} = K_a \frac{G_B}{G_C + G_B},$$

где K_a — константа абсорбции.

Из выведенного уравнения определяем количества абсорбированного вещества В

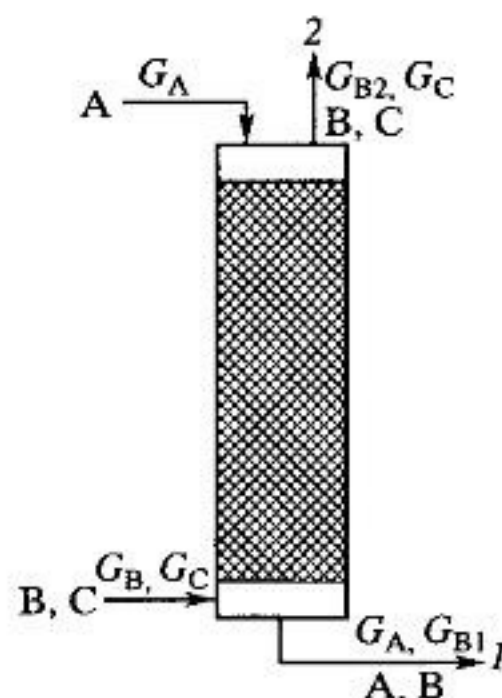


Рис. 5.15. Противоточный абсорбер

$$G_{B1} = \frac{K_a G_A G_C}{G_C + (1 - K_a) G_B} \quad (5.32)$$

и ушедшего с отходящим потоком

$$G_{B2} = G_B - G_{B1}. \quad (5.33)$$

Уравнения (5.31), (5.32) и (5.33) определяют количества компонентов в выходных потоках рассматриваемого абсорбера.

Приведенные выше примеры являются простейшим расчетом материального баланса аппаратов, относящихся к группе расчетных элементов ХТС «сложный делитель». Были показаны подходы к составлению материального баланса систем разделения и получены простые расчетные уравнения. Если принимать во внимание зависимости свойств разделяемых систем от условий проведения процесса, многокомпонентность системы, то расчет будет более сложным, возникнет необходимость привлечения вычислительных средств.

* * *

Таким образом, использование математических моделей аппаратов и агрегатов, основанных на материальном балансе, значительно упрощает расчет всей ХТС и ее анализа. Следует отметить, что рассмотренные подходы к описанию элементов ХТС различного назначения на основе материального баланса особенно удобны в случае не полного аппаратного оформления.

5.4.4. Тепловой баланс элемента химико-технологической системы

Разница в тепловой энергии входящих и выходящих из элемента потоков обусловлена воздействием на них ряда факторов, к которым относятся: тепловой эффект реакции, фазовые превращения и др. Из закона сохранения энергии известно, что подводимая к системе теплота Q расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и работу против внешних сил A

$$Q = \Delta U + A, \quad (5.34)$$

где $\Delta U = (U_2 - U_1)$ — изменение энергии поступательного и вращательного движения молекул, колебания атомов, движения электронов и др. между начальным U_1 и конечным U_2 состояниями; A — работа против внешнего давления (прочие внешние воздействия, в расчетах ХТС не учитываются):

$$A = \int p dV. \quad (5.35)$$

Здесь V — объем системы.

Элемент ХТС — система открытая, для которой $P = \text{const}$, и уравнение (5.35) интегрируется следующим образом: $A = p(V_2 - V_1) = pV_2 - pV_1$. Теперь выражение (5.34) принимает вид

$$Q = (U_2 - U_1) + (pV_2 - pV_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Зная, что энтальпия системы $H = U + pV$, получаем

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H = H_{\text{вых}} - H_{\text{вх}}.$$

Энтальпии на входе $H_{\text{вх}}$ и выходе $H_{\text{вых}}$ рассчитывают суммированием H_{ij} всех i -ых компонентов по j -м потокам: $H = \sum_j \sum_i H_{ij}$. Измене-

ние энтальпии в элементе ХТС так же учитывает все превращения потоков и воздействия на них. Такие расчеты успешно используют для определения состояния потоков ХТС.

В практике тепловое состояние потока контролируют температурой, и потому перейдем к «температурной» записи теплового баланса.

Теплота $Q_{\text{нагр}}$, затрачиваемая на изменение температуры среды от T_1 до T_2 и равная соответствующему изменению ее энтальпии, определяется из термодинамического определения теплоемкости $c_p = (\partial H / \partial T)_p$:

$$Q_{\text{нагр}} = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (5.36)$$

Входящая в это уравнение теплоемкость зависит от температуры (например, $c_p = a + bT$) и называется дифференциальной. Интегральная форма расчета разогрева довольно сложна, и потому используют среднеинтегральную теплоемкость

$$\bar{c}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

и уравнение (5.36) упрощается:

$$Q_{\text{нагр}} = \bar{c}_p (T_2 - T_1). \quad (5.37)$$

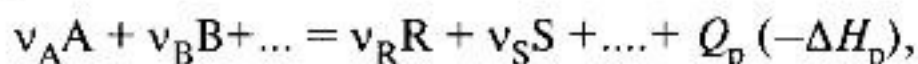
Температура потоков в элементах ХТС изменяется за счет внутренних источников ($Q_{\text{ист}}$), одним из которых являются химические превращения. Теплота реакции Q_p равна изменению энтальпии вследствие из-

менения химического состава реакционной среды: $Q_p = H_{\text{вых}} - H_{\text{вх}}$ и приведена в справочниках. Если эта теплота идет на нагрев реакционной среды, то ее нагрев легко рассчитать из условия $q_p = Q_{\text{нагр}}$ из уравнения (5.37), т.е.

$$Q_p = \bar{c}_p(T_2 - T_1). \quad (5.38)$$

Но при какой температуре следует брать Q_p ? Ведь T сложным образом меняется в процессе! Зависимость $Q_p(T)$ есть изменение энтальпии, вызванное как химическим превращением, так и температурой. С другой стороны, зависимость $c_p(T)$ также связана с изменением ΔH в условиях процесса. Если в уравнении (5.38) учитывать зависимости и $Q_p(T)$, и $c_p(T)$, это приведет к двойному учету изменения ΔH с изменением температуры в процессе. Это можно избежать, применив правило «эффект не зависит пути». Для разъяснения воспользуемся следующей схемой процесса (рис. 5.16). Кривая линия 1 изображает реальный путь процесса, в котором протекает химическое превращение и меняется температура от T_1 до T_2 . Тот же процесс можно провести по другому, гипотетическому пути, реализованному в три этапа: охлаждение исходной смеси до температуры T^* с отводом теплоты $q_1 = \bar{c}_{p1}(T_1 - T^*)$; осуществление при этой температуре реакции с теплотой $q_p(T^*)$; нагрев образовавшейся смеси этой теплотой $q_2 = q_1 + q_p$. В итоге, полученный результат должен быть таким же: конечная температура будет равна T_2 и $q_2 = \bar{c}_{p2}(T_2 - T^*)$, причем интегральные теплоемкости исходной \bar{c}_{p1} и конечной \bar{c}_{p2} смесей, в общем случае, различны.

Теплота реакции рассчитывается на основе термохимического уравнения



представляющего собой стехиометрическое уравнение, в правую часть которого добавлен тепловой эффект реакции Q_p , показывающий количество теплоты, выделяющейся при *полном* превращении единицы количества исходного компонента А. Если степень превращения исходного компонента будет x_A , то выделяющаяся теплота q_p равна $Q_p x_A$.

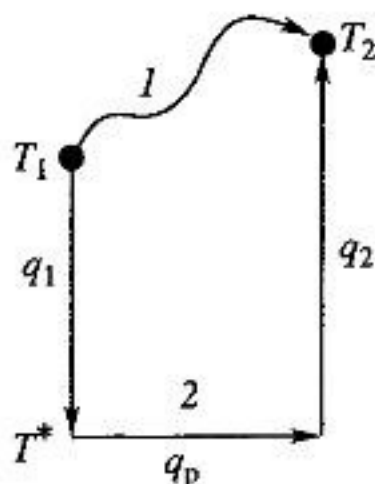


Рис. 5.16. Реальный (1) и гипотетический (2) путь превращения в процессе

Для сложной реакции $q_p = \sum_j (Q_{pj} x_{Aj})$ (индекс j относится к j -му стехиометрическому уравнению).

В справочниках приводятся удельные значения c_p и Q_p , относящиеся к единице количества вещества. Теплоемкость смеси c_p — аддитивное свойство теплоемкостей составляющих ее компонентов C_{pi} :

$$c_p = \sum_i (C_i c_{pi}), \text{ где } C_i — \text{концентрации компонентов.}$$

После проведенного рассуждения и сделанных замечаний уравнение теплового баланса (5.5) включает следующие составляющие:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вх}} &= G_{\text{вх}} \bar{c}_{p,\text{вх}} (T_1 - T^*); \\ Q_{\text{ист}} &= G_{\text{А,вх}} \sum_j [Q_{pj} (T^*) x_{Aj}]; \\ Q_{\text{вых}} &= G_{\text{вых}} \bar{c}_{p,\text{вых}} (T_2 - T^*). \end{aligned}$$

Полученные соотношения можно упростить, что внесет в расчет лишь небольшие погрешности, например можно принять, что изменение T мало отражается на величине ΔH_p (и Q_p соответственно). Это обусловлено возрастанием энтальпии как исходных веществ, так и продуктов реакции, разность между которыми определяет ΔH_p [см. разд. 3.2.1 и уравнение (3.27)]. Допущение $\Delta H_p \approx \text{const}$ также означает малое влияние температуры на разность тепловых емкостей (произведение $G \cdot c_p$) исходной и прореагировавшей реакционной смеси. К примеру, в синтезе аммиака, в котором c_p компонентов (H_2 и N_2 , NH_3) различаются в несколько раз, и в процессе их содержание значительно изменяется, тепловая емкость смеси меняется менее чем на 10%. Следовательно, принимая средние значения ΔH_p (Q_p) и c_p (удельной теплоемкости) в рабочем температурном интервале для расчета теплового баланса, можно использовать упрощенные уравнения:

$$\begin{aligned} Q_{\text{вх}} &= G_{\text{вх}} \bar{c}_p T_1; \\ Q_{\text{ист}} &= G_{\text{А,вх}} \sum_j (Q_{pj} x_{Aj}); \\ Q_{\text{вых}} &= G_{\text{вых}} \bar{c}_p T_2. \end{aligned} \tag{5.39}$$

В выражениях (5.39) T^* опущено, поскольку при неизменности c_p члены уравнений с ним все равно сокращаются. Конечно, для точных расчетов такое приближение может оказаться недопустимым.

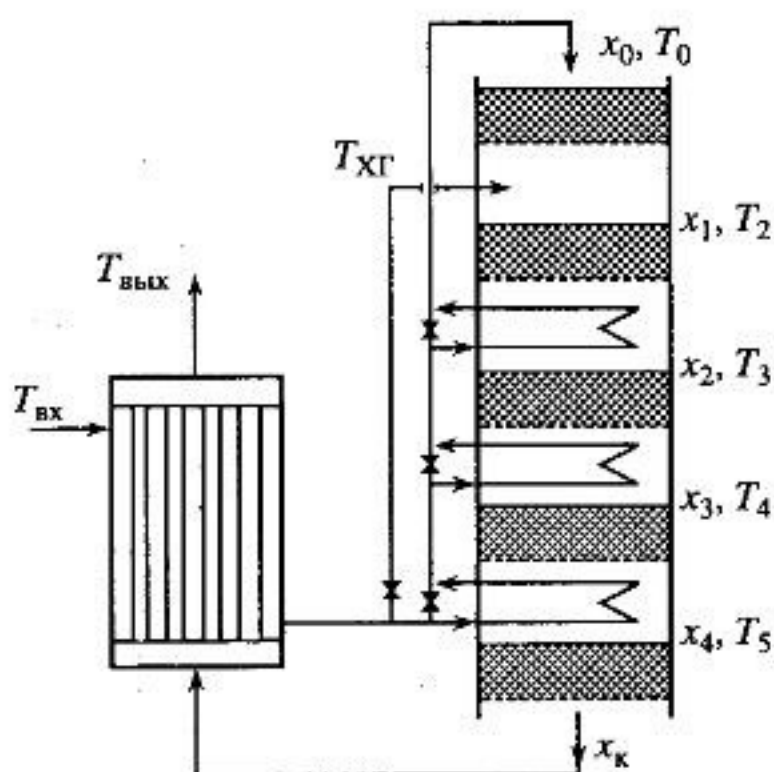


Рис. 5.17. Реакционный узел процесса окисления диоксида серы

Приведем пример приближенного расчета температуры на выходе сложного по схеме реакторного узла процесса окисления SO_2 (рис. 5.17). Реакционная смесь с начальной концентрацией диоксида серы C_0 проходит последовательно ряд теплообменников и слои катализатора, где проходит окисление. Часть потока байпасом направляется между слоями. В каждом слое известны температура и степени превращения. Так как расчет температурного режима всех потоков весьма громоздкая задача, определим температуру только выходящего потока $T_{\text{вых}}$, используя балансовые уравнения (5.5) и (5.39). Реакция протекает с малым изменением объема реакционной смеси (несколько процентов), потоки газофазные, и поэтому вместо массы используем их объемы V :

$$Vc_p T_{\text{вх}} + Q_p V C_0 x_k = Vc_p T_{\text{вых}}.$$

Здесь входящий поток диоксида серы $V_{\text{SO}_2, \text{вх}} = V C_0$; x_k — конечная степень превращения в реакторе (на выходе из последнего слоя катализатора).

После очевидного преобразования получим

$$T_{\text{вых}} = T_{\text{вх}} + (Q_p C_0 / c_p) x_k$$

или

$$T_{\text{вых}} = T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}} x_k.$$

Разогрев реакционной смеси, несмотря на сложность структуры реакционного узла, равен адиабатическому разогреву.

Для фазовых превращений (испарение, конденсация, плавление, сублимация, а также растворение):

$$Q_{\text{ист}} = \sum_i (\Delta G_i q_{\text{фп}}) = \sum_i (\alpha_i G_i q_{\text{фп}}),$$

где ΔG_i — количество i -го компонента, изменившего свое фазовое состояние; α_i — его доля от общего количества G_i ; $q_{\text{фп}}$ — удельная теплота фазового превращения.

Общие замечания о выборе условий определения параметров потоков и превращений остаются такими же, как в рассмотренных выше случаях.

Быстрое (адиабатическое) сжатие или расширение газов (в компрессорах, холодильных установках и др.) приводит к изменению температуры, которое рассчитывается из уравнения адиабаты:

$$T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

где $\gamma = c_p/c_v$ — показатель адиабаты.

Более полная информация о расчетах физико-химических и теплофизических параметров потоков и процессов можно найти в соответствующей литературе.

5.4.5. Расчет состояния химико-технологической системы

После того, как структура ХТС определена (элементы и связи между ними), получено описание ее элементов (математические модели аппаратов или балансовые соотношения) и параметров входных или выходных потоков, можно переходить к расчету состояния ХТС (параметров потоков).

Подготовка данных — важнейший этап вычислений, от которых зависит достоверность конечных результатов.

Размерность используемых величин должна быть проверена на их «совместимость» в балансовых уравнениях, так как исходную информацию получают из разных источников с данными различной размерности. Для материального баланса удобно использовать размерность потоков в массовых величинах (кг/час, г/мин, т/час и т.д.). Показатели химической реакции традиционно измеряются в молях. Задаваемые концентрации могут быть выражены, например, в процентах или долях, причем последние бывают массовые, мольные или объемные. Численно они различаются. Размерность теплоемкости [Дж/(л·град)] различна для газа и жидкости — более корректным будет ее выражение через [Дж/(л_г·град)] и [Дж/(л_ж·град)] соответственно.

Простой способ проверки правильности использования размерностей заключается в подставке в балансовое уравнение вместо используемых величин их размерности. Все слагаемые уравнения должны получиться одинаковой размерности. В противном случае в каждый член

уравнения необходимо вводить пересчетные коэффициенты, которые приведены в справочной литературе.

Продemonстрируем данный способ проверки на примере теплового баланса элемента с химическим превращением [см. уравнения (5.5) и (5.39)]:

$$G_{\text{вх}} c_p T_1 + G_{\text{А,вх}} Q_p x_A = G_{\text{вых}} c_p T_2.$$

Заданы размерности его составляющих: G [кг/час], c_p [кал/(моль·град)], Q_p [кДж/кмоль], T [град], x_A — безразмерная величина. Подставляем их в слагаемые уравнения:

$$G_{\text{вх}} c_p T_1 + G_{\text{А,вх}} Q_p x_A = G_{\text{вых}} c_p T_2;$$

$$\left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot \text{град} \right] + \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \right] = \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot \text{град} \right],$$

откуда сразу становится очевидным несовпадение их размерностей. Воспользуемся следующими пересчетными коэффициентами.

Для 1 и 3 члена уравнения: 0,239[Дж/кал], 1/ M [г/моль], 1000[г/кг];

для 2 члена уравнения: 0,001[Дж/кДж], 1/ M [кг/кмоль].

(здесь M — молярная масса). Уравнение принимает вид:

$$\begin{aligned} G_{\text{вх}} c_p T_1 \cdot 0,239 \cdot (1/M) \cdot 1000 + G_{\text{А,вх}} Q_p x_A \cdot 0,001/M = \\ = G_{\text{вых}} c_p T_2 \cdot 0,239 (1/M) \cdot 1000 \end{aligned}$$

с размерностью слагаемых

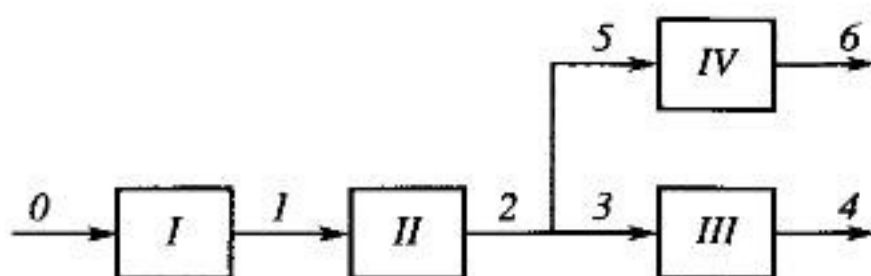
$$\begin{aligned} \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot \text{град} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{г}} \cdot \frac{\text{г}}{\text{кг}} \right] + \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{кДж}} \cdot \frac{\text{кмоль}}{\text{кг}} \right] = \\ = \left[\frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \cdot \text{град} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{г}} \cdot \frac{\text{г}}{\text{кг}} \right], \end{aligned}$$

которая после сокращения будет одинаковой для всех членов уравнения: [Дж/час] + [Дж/час] = [Дж/час].

Последовательность расчета зависит от структуры ХТС.

Линейная структура — поток (потoki) последовательно проходит один элемент за другим, как показано на рис. 5.2 (схемы 1–5). При этом не исключаются разветвления потока, параллельное прохождение элементов, байпасирование. Последовательность расчета такой схемы очевидна. Рассмотрим это на примере линейной ХТС, показан-

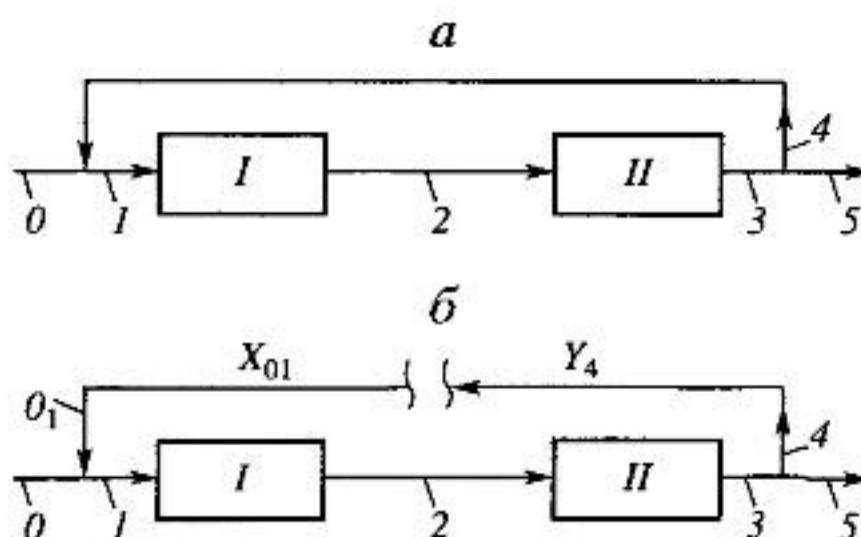
Рис. 5.18. Линейная структура ХТС



ной на рис. 5.18, на которой аппараты (элементы) и потоки пронумерованы. Если известно состояние потока θ на входе в первый по ходу элемент I системы, вычисляют состояние выходящего из него потока I , который затем входит в элемент II . Из описания последнего определяют состояние потока 2, после разветвления которого, определив входные условия в элемент III (поток 3) и элемент IV (поток 5). Продолжают аналогичные вычисления для нижней ветви схемы, а затем — для верхней. Таким образом, расчет состояния системы линейной структуры проводится от входа в систему последовательно от элемента к элементу по мере прохождения потока.

Структура с рециклом представлена схемой на рис. 5.19, *а*. Состояние потока на входе в элемент I зависит от входного потока θ и состояния потока 4 после его отщепления от потока 3. Однако для проведения последовательного расчета, начиная от элемента I , необходимо обладать информацией о потоке после его прохождения элемента II , что сделать невозможно. Для таких структур с рециклом применяют следующий общий подход к расчету состояния ХТС. Вначале разрывают рецикл как показано на рис. 5.19, *б*. Структура становится линейной с неизвестным состоянием X_{01} входного потока θ_1 . Затем, задав какие-то параметры его состояния и проведя расчет полученной линейной системы, получают состояние потока 4 на выходе. В исходной схеме на рис. 5.19, *а* этот поток (4) направляется в элемент I , а в «разорванной» схеме состояние потоков θ_1 и 4 должны совпадать, т.е. $Y_4 = X_{01}$. Если равенство достигнуто не будет, то задают новые значения X_{01} и расчеты

Рис. 5.19. Структура ХТС с рециклом:
исходная (*а*) и вычислительная (*б*) схемы



повторяют до получения указанного совпадения. Конечно, абсолютно точное равенство X_{01} и Y_4 получить практически не возможно, поэтому стараются лишь минимизировать разницу между ними — «невязку» $\Delta = |X_{01} - Y_4| < \epsilon$, где ϵ — точность расчета. Минимизация некой функции $F = \Delta$ есть типичная математическая задача оптимизации, и ее выполняют с помощью ЭВМ. Если рециклов несколько, то разрывают их все с последующей минимизацией функции $F = \sum |\Delta_i|$ или ее квадратичной формы $F = \sqrt{\sum \Delta_i^2}$, где индекс i соответствует нумерации рециклов. Существуют алгоритмы последовательности разрыва связей (если их несколько), быстро сходящиеся методы оптимизации, другие

Таблица 5.1. Материальный баланс двухступенчатой конверсии природного газа под давлением 3,0 МПа

Первая ступень — конверсия паром в трубчатой печи

Компоненты газовой смеси	Приход			Выход из трубчатой печи конвертированного газа	
	природный газ, м ³	водяной пар, м ³	всего, кг	м ³	кг
N ₂	13,8	—	17,25	13,8	17,25
CH ₄	945	—	675	321,32	229,51
C ₂ H ₆	30	—	40,18	—	—
C ₃ H ₈	10,5	—	20,63	—	—
CO ₂	0,7	—	1,37	384,21	754,7
CO	—	—	—	331,68	414,6
H ₂	—	—	—	2478,06	221,25
H ₂ O	—	4000	3214,29	2901,31	2331,41
Всего	1000	4000	3968,72	6430,38	3968,72

Вторая ступень — конверсия паром и воздухом в шахтном реакторе

Компоненты газовой смеси	Приход			Выход конвертированного газа	
	I ступени, м ³	воздух, м ³	всего, кг	м ³	кг
N ₂	13,8	1073,6	1359,25	1087,4	1359,25
CH ₄	321,32	—	229,51	20,73	14,81
CO ₂	384,21	—	754,7	409,58	804,53
CO	331,68	—	414,6	606,9	758,62
H ₂	2478,06	—	221,25	2834,39	253,07
H ₂ O	2901,31	—	2331,41	3146,16	2528,15
O ₂	—	285,4	407,71	—	—
Всего	6430,38	1359	5718,43	8105,16	5718,43

вычислительные процедуры и разработаны специализированные вычислительные программы.

Форма представления состояния ХТС (материального и теплового балансов). Наиболее полная форма состояния ХТС представлена в виде сводной таблицы, в левой части которой перечислены, а затем просуммированы все статьи прихода (показатели входных потоков), а в правой – все расходные статьи (показатели выходных потоков). Подобные таблицы заполняют для отдельных элементов, подсистем и ХТС в целом. Примерный вид данной формы представления состояния приведен в табл. 5.1 и 5.2.

Достоинством представления балансов в форме таблиц является полнота и точность представленного материала, удобство практической работы с данными. Таблицы – основная форма представления результатов балансовых расчетов, обязательно входящая в техническую документацию производства.

Для быстрого обзора результатов баланса по отдельным элементам удобно нанесение на технологическую или структурную схему ХТС отдельных показателей потоков как это показано на рис. 5.20, а для узла окисления аммиака. Такая форма удобна для оперативного анализа результатов и в то же время достаточно информативна.

Другим способом является графическое оформление результатов балансов в виде диаграмм, наглядно передающих соотношение между определенными показателями потоков, продемонстрированное (на рис. 5.20, б) для того же процесса. Ширина потоков между элементами примерно пропорциональна величине демонстрируемого показателя. Такие диаграммы используются скорее для демонстрационных целей, нежели для количественного анализа процесса.

Таблица 5.2. Тепловой баланс узла окисления аммиака в производстве азотной кислоты (на 1 т 100%-ной HNO_3)

Приход		Расход	
статья	количество теплоты, кДж	статья	количество теплоты, кДж
С аммиачно-воздушной смесью	635,4	С газами (на выходе из котла-утилизатора)	1390,7
Теплота реакции окисления аммиака	3883,2	На производство пара	3678,4
Теплота окисления NO в NO_2 (в котле-утилизаторе)	638,3	В окружающую среду	87,8
Всего	5156,9	Всего	5156,9

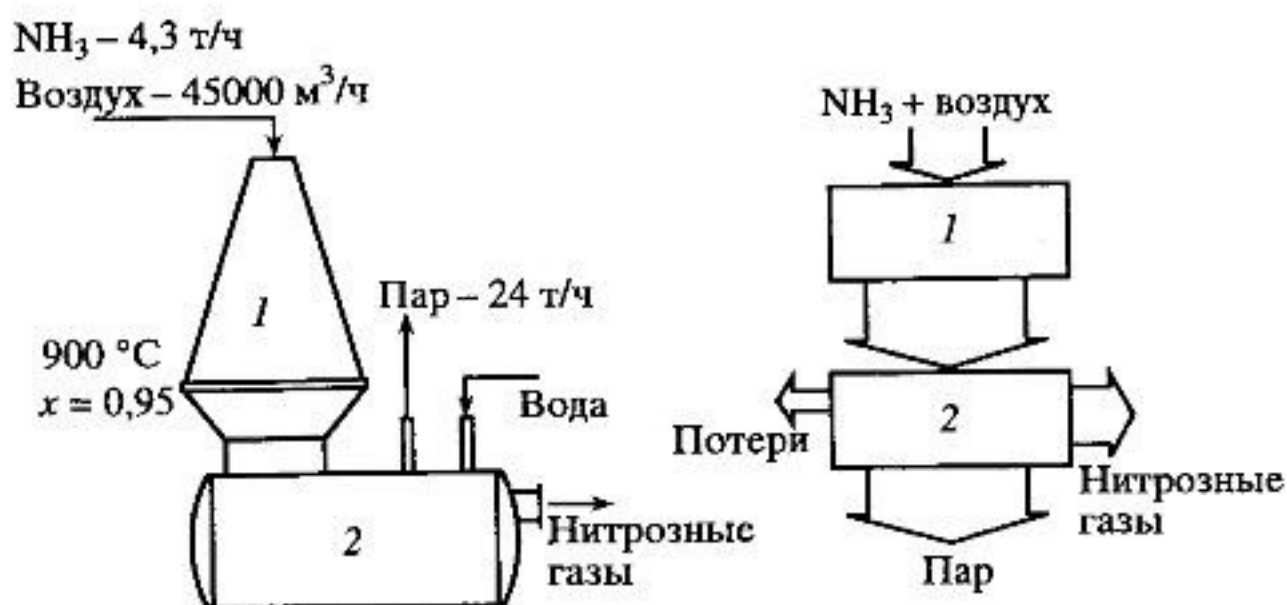


Рис. 5.20. Технологическая схема узла окисления аммиака с показателями потоков (а) и его тепловая диаграмма (б):

1 — реактор; 2 — котел-утилизатор

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Чем характеризуют состояние химико-технологической системы? Как его определяют и на чем основан этот расчет?
2. Что такое материальный баланс элемента химико-технологической системы и химико-технологической системы в целом?
3. Какие положения стехиометрии химических превращений используются для расчета материального баланса элемента химико-технологической системы?
4. Получите уравнения для расчета количества и состава потока, выходящего из реактора дегидрирования бутилена. Задано:
а) количество бутилена на входе $V_0 \text{ [м}^3/\text{ч]}$, объемное соотношение λ на входе пар(разбавитель) : газ(бутилен), степень превращения бутилена x ;
б) те же начальные условия, но в реакторе достигается равновесное превращение бутилена x_p .
5. Приведите уравнения для расчета материального баланса смесителя и делителя.
6. Используя материал раздела 5.4.3, получите уравнение для расчета материального баланса *прямоточного* абсорбера.
7. Напишите общее уравнение теплового баланса, поясните его составляющие и их расчет.
8. Объясните, почему при расчете теплового баланса используют среднеинтегральную теплоемкость? Как при этом определяют величину теплового эффекта реакции?
9. Как рассчитывается баланс химико-технологической системы (последовательность расчета)?
10. Приведите основную форму представления материального и теплового балансов химико-технологической системы.

■ 5.5. АНАЛИЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.5.1. Задачи анализа химико-технологической системы

Анализ ХТС заключается в получении сведений о состоянии ХТС, показателей эффективности ее функционирования, а также влиянии химической схемы, структуры технологических связей, свойств и состояния элементов и подсистем, условий эксплуатации на эти данные. Фактически, в задачу анализа ХТС входит получение показателей химического производства и химико-технологического процесса, которые были рассмотрены в разделе 2.3. Анализ ХТС осуществляется при разработке и проектировании нового химического производства, при эксплуатации действующего производства, для сравнения различных вариантов реализации процесса или при модернизации и реконструкции производства.

Первым шагом в анализе ХТС является определение ее состояния, т.е. расчет ХТС, что было рассмотрено в предыдущих разделах. Затем, обладая информацией об изменении состава и количества потоков, энергетических расходах, можно провести и другие расчеты, целью которых является получение технологических показателей, к которым относятся эффективность использования сырья и энергии, экономических показателей, некоторых социальных показателей. Эксплуатационные показатели определяются, в основном, из реакции системы на те или иные возмущения в ходе процесса (изменение состава и количества сырья, энергетического обеспечения, состояния аппаратов, включая выход из строя некоторого оборудования, а также воздействия на режимы отдельных аппаратов и узлов).

5.5.2. Свойства ХТС как системы

Любая система, в том числе и ХТС, функционирует как единое целое, представляя совокупность взаимосвязанных элементов. Это приводит к тому, что, во-первых, химико-технологический процесс характеризуют рядом показателей функционирования ХТС в целом, и, во-вторых, иногда у системы появляются свойства, не присущие ее элементам. Рассмотрим наиболее характерные из них.

Зависимость режима одного аппарата (элемента) от режима других. Свойство очевидное — изменение режима одного из аппаратов, т.е. изменение состояния выходящих из него потоков и входящих в последующий, приводит к изменению условий работы последнего, что двояко сказывается на режиме работы в нем, отражаясь на эксплуатационных свойствах аппарата и на изменении эффективности процесса.

Допустим, в производстве аммиака в реакторе метанирования ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) для очистки азотоводородной смеси (АВС) от остатков оксида углерода по какой-то причине уменьшилась степень гидрирования СО. Соответственно, АВС, поступающая в отделение синтеза аммиака, будет содержать больше СО и меньше CH_4 . Синтез аммиака осуществляется в системе с рециклом (см. рис. 5.5) и поэтому уменьшение инертного компонента CH_4 в исходной смеси приведет к снижению его накопления в цикле синтеза и, следовательно, к увеличению парциального давления азота и водорода. Последнее увеличит скорость реакции и, соответственно, степень превращения АВС в продукт. Эффект благоприятный и проявляется сразу же после такого изменения в метанировании. Но с другой стороны, СО — яд для катализатора синтеза аммиака. С увеличением содержания СО дезактивация катализатора будет происходить быстрее, что приведет к ухудшению эффективности процесса во времени, по мере отравления катализатора.

Режим аппарата может зависеть не только от предыдущего, но и последующего элемента. Это возможно не только при наличии рецикла, когда поток «схемно» передается в предыдущий аппарат. Обратное относительно направления потока воздействие может иметь физическую причину. В основном это связано с изменением давления, которое распространяется во всех направлениях, в том числе и в противоположном движению потока. Если гидравлическое сопротивление какого-либо узла возрастает, то давление на входе в этот узел увеличивается (при поддержании расхода потока через него) и, следовательно, повышается в предыдущем аппарате. Может возникнуть аварийная ситуация. Пример: в одном месте системы, работающей при высоком давлении, произошел резкий сброс давления. В находящемся перед этим узлом аппарате — реакторе — находится зернистый слой катализатора, гидравлическое сопротивление которого не позволило газу также быстро пройти через реактор, и на какое-то время перепад в слое резко увеличивается. Опорные решетки для катализатора обычно рассчитаны на его вес и перепад давлений при нормальной работе. Резкое уменьшение давления после реактора в описанной ситуации вызывает многократное, хотя и кратковременное, увеличение нагрузки на опорную решетку, что может привести к ее разрушению.

Из приведенных примеров становится очевидным необходимость учета условий работы элементов в системе как в «штатном» режиме (при задаваемых условиях эксплуатации), так и в изменяющихся условиях эксплуатации.

Усовершенствование одного узла (элемента) улучшает эффективность ХТС в целом за счет выигрыша в другом узле системы. Это свойство вытекает из предыдущего и обусловлено взаимозависимостью режимов

ХТС. Предположим, в реакторе произошла замена старого катализатора на новый, увеличивающий селективность сложного химического превращения, т.е. уменьшающий выход некоторых побочных продуктов реакции, количество которых незначительно. На общем выходе полезного продукта это скажется мало. Более того, новый, более дорогой катализатор требует дополнительных затрат в реакционном узле. Но в системе очистки основные затраты сказываются на удалении именно малых количеств примесей, уменьшение которых приведет к существенному уменьшению затрат на очистку от них и, в конечном итоге, уменьшению затрат в системе в целом.

Оптимальные режимы отдельно взятого элемента и функционирующего в системе могут различаться. Рассмотрим ХТС, состоящую из реактора и системы разделения (рис. 5.21, а), для которой заданы производительность Π и содержание основного компонента C_0 . Определим зависимость затрат Z от степени превращения x . Величина Z складывается из капитальных затрат и расходов на сырье:

$$Z = K_1 C_{\text{кап}} + C_c V_0, \quad (5.40)$$

где $C_{\text{кап}}$ — стоимость капитальных вложений (на оборудование); C_c — стоимость единицы сырья; V_0 — расход сырья; K_1 — коэффициент окупаемости, показывающий долю стоимости оборудования, входящую в затраты на производство продукции за определенное время, обычно 1 год (затраты также рассчитывают на 1 год). Полагая, например, срок службы оборудования 5 лет, коэффициент $K_1 = 0,2$.

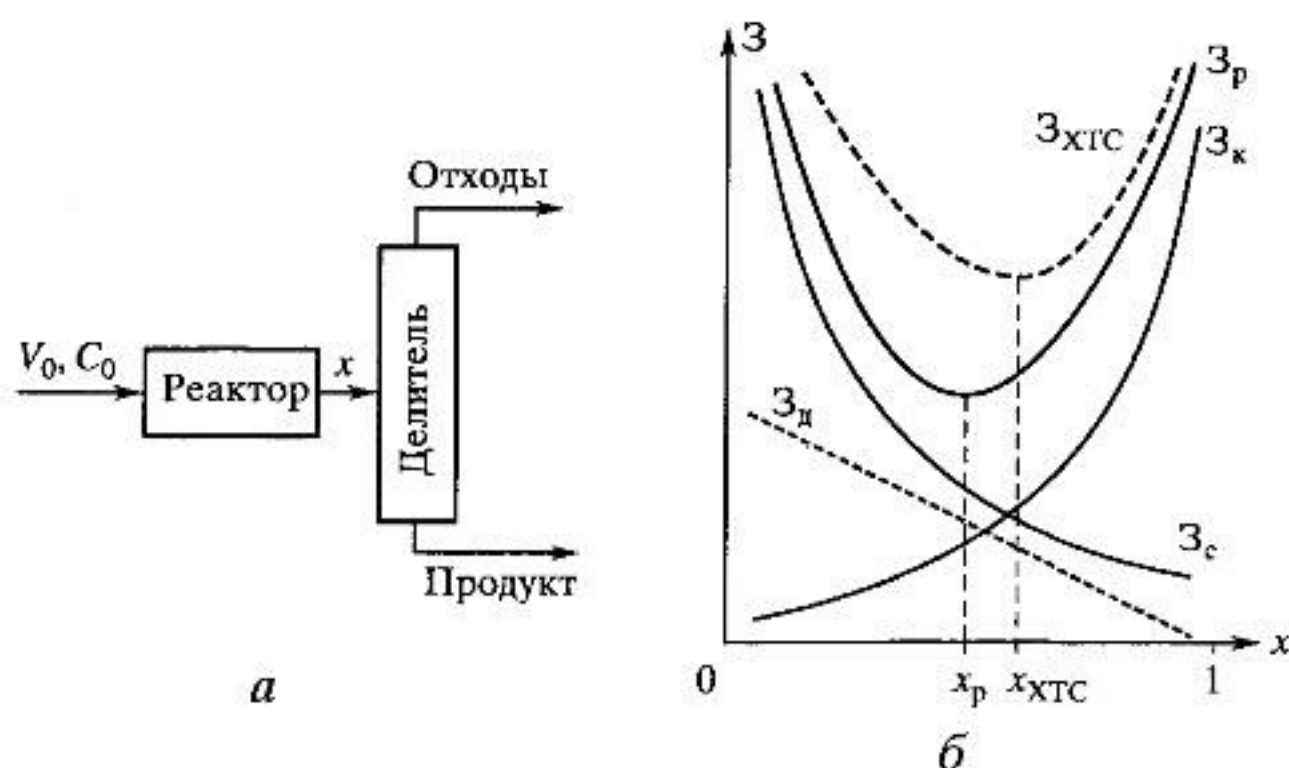


Рис. 5.21. К определению оптимального превращения для одиночного реактора (x_p) и реактора в системе ($x_{\text{ХТС}}$)

Производительность Π определяется как доля основного переработанного компонента $\Pi = V_0 C_0 x$, откуда

$$V_0 = \Pi / C_0 x.$$

Одиночный реактор. Затраты на этот аппарат зависят от его объема. Для простоты предположим, что процесс, представляющий реакцию первого порядка, осуществляется в режиме идеального смешения. Тогда, из математического описания:

$$x/\tau = k(1 - x)$$

получим $\tau = x/[k(1 - x)]$ и объем реактора

$$v_p = V_0 \tau = \frac{V_0 x}{k(1 - x)}.$$

Полагаем, что стоимость реактора пропорциональна его объему:

$$C_{\text{кап}} = \alpha v_p,$$

где α — коэффициент пропорциональности.

Подставляя выражения для V_0 и v_p в выражение (5.40), приведем последнее к зависимости от x . Таким образом, затраты на процесс в одиночном реакторе Z_p будут складываться из двух слагаемых:

$$Z_p = \frac{A}{1 - x} + \frac{B}{x}. \quad (5.41)$$

Здесь в коэффициенты A и B включены все постоянные (k , α , C_0 , V_0 , K_1 и др.). Первое слагаемое в уравнении (5.41), включает капитальные затраты на реактор Z_k , которые возрастают с увеличением степени превращения: чем больше x , тем больше должен быть объем реактора и, соответственно, затраты на него. Второе слагаемое включает затраты на сырье Z_c . Чем больше x , тем полнее используется сырье и меньше затраты на него. Зависимости Z_k , Z_c и Z_p от x показаны на рис. 5.21, б сплошными линиями. Видно существование некой степени превращения x_p , при которой затраты на единичный реактор минимальны.

Реактор в системе. К затратам на реактор из выражения (5.41) добавляются затраты на разделение Z_d . Положим, что они пропорциональны количеству примесей к продукту, т.е. количеству непрореагировавшего сырья $V_0 C_0 (1 - x)$. Не усложняя расчетную формулу, для выражения Z_d примем простейший вариант: $Z_d = D(1 - x)$, где D включает постоянные в расчете Z_d . Тогда затраты на систему

$$Z_{\text{ХТС}} = \frac{A}{1 - x} + \frac{B}{x} + D(1 - x).$$

К затратам на реактор добавляются затраты на разделение (прямая штриховая линия на рис. 5.21, б), и оптимальная степень превращения $x_{\text{ХТС}}$ становится отличной от x_p . В данном случае $x_{\text{ХТС}} > x_p$.

Рассмотренное свойство ХТС также обусловлено взаимодействием ее элементов.

Неоднозначность режимов и их устойчивость. Обратные связи, имеющиеся в системе, могут привести к появлению неоднозначности режимов и неустойчивости некоторых из них. Ранее это было выявлено при рассмотрении автотермического реактора (разд. 4.10.3). Рассмотрим распространенную для химических процессов систему — реактор с внешним теплообменником (рис. 5.22). Исходная реакционная смесь нагревается в теплообменнике и поступает в реактор. Выходящий из реактора более горячий поток (обсуждаем процесс с экзотермической реакцией) охлаждается за счет отдачи своей теплоты исходной реакционной смеси. В этой системе очевидна обратная связь по теплу между входящим и выходящим потоками. Пусть по каким-либо причинам температура на выходе из реактора T_k повысилась. Это может произойти из-за увеличения концентрации, или уменьшения нагрузки, или увеличения входной температуры T_0 — любой внешней причины. Несмотря на то, что источник возмущения кратковременный, и условия процесса быстро восстанавливаются, увеличение T_k приведет к дополнительному нагреву исходной реакционной смеси, и температура на входе в реактор $T_{\text{н}}$ увеличится. Последнее приведет к увеличению скорости реакции, тепловыделению в реакторе и дальнейшему возрастанию T_k , что еще больше увеличит нагрев исходной смеси. Такая круговая последовательность взаимного нагрева входного и выходного потоков может продолжаться далее со значительным нарастанием температуры, даже если источник первоначального возмущения будет убран. Если же возмущение режима привело к уменьшению температуры T_k , то аналогичным образом будет происходить охлаждение

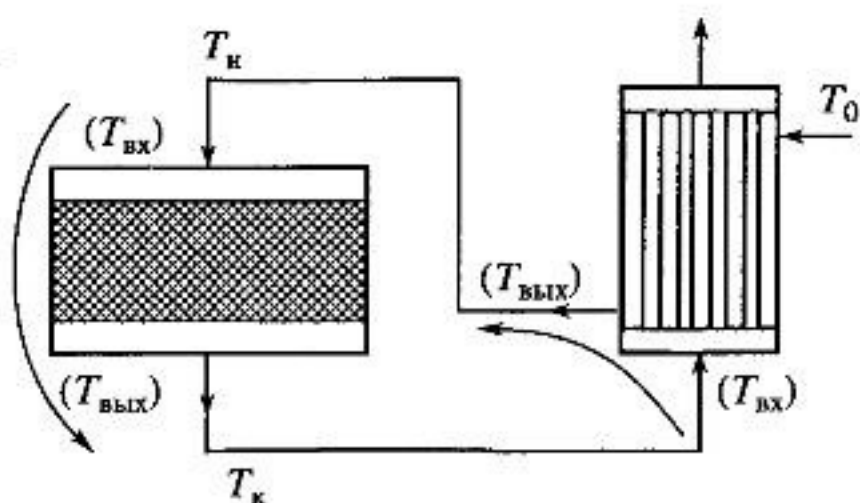


Рис. 5.22. Схема реактора с внешним теплообменником

ние системы. Описанная круговая последовательность взаимного нагрева (или охлаждения) обусловлена обратной связью входящего и выходящего потоков, т.е. обусловлена внутренней структурой схемы, и является ее свойством.

Определим $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_p$ и $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_T$ — чувствительности выходной температуры $T_{\text{вых}}$ к входной $T_{\text{вх}}$, соответственно, в реакторе и теплообменнике. На рис. 5.22 они обозначены в скобках и выбраны по линии обратной тепловой связи между элементами системы. Произведение чувствительностей $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_p \cdot (dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_T$ показывает нарастание температуры при однократном прохождении возмущения по линии «реактор-теплообменник». При наличии обратной связи это повторяется многократно. Если выполняется условие

$$(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_p \cdot (dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_T < 1 \quad (5.42)$$

т.е. прогрессирующего нарастания температуры не будет, то с каждым прохождением возмущения по линии обратной связи оно будет все меньше и меньше, пока не исчезнет. И если источник возмущения будет убран, то режим вернется к первоначальному, и будет устойчив к возмущениям. В случае невыполнения неравенства (5.42), возмущение будет постепенно возрастать, и режим системы не сможет самостоятельно вернуться к первоначальному, он будет неустойчивым. Определение устойчивости режима, соответствующее описанному поведению процесса, было приведено в разд. 4.7.2.

В первоначальных обозначениях температур потоков

$$(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_p = dT_K/dT_H \quad (5.43)$$

Из-за сложности описания процесса в реакторе аналитическое выражение для dT_K/dT_H в общем случае получить не удастся.

Допустим, в рассматриваемой системе используется противоточный теплообменник, характеризующийся поверхностью теплообмена F_T и коэффициентом теплопередачи K_T . Величина V_0 и теплоемкость c_p потока после реактора не меняется, потому движущая сила для теплообмена равна разности температур между входящим и выходящим потоками, а количество теплоты, переданной от одного потока к другому, равно $K_T F_T (T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}})$. Количество теплоты, пошедшей на нагрев исходной смеси $V_0 c_p (T_{\text{вых}} - T_0)$, равно количеству теплоты, переданной через поверхность теплообменника, так что

$$V_0 c_p (T_{\text{вых}} - T_0) = K_T F_T (T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}})$$

или в другом виде

$$T_{\text{вых}} - T_0 = A (T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}), \quad (5.44)$$

где $A = K_T F_T / V_0 c_p$ — параметр теплообменника.

Так как тепловой баланс (5.44) выполняется всегда, продифференцируем обе части этого уравнения по $T_{\text{вх}}$:

$$dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}} = A(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}} - 1)$$

или

$$\frac{dT_{\text{вых}}}{dT_{\text{вх}}} = \frac{A}{1 + A}. \quad (5.45)$$

Подставив уравнения (5.43) и (5.45) в неравенство (5.42), получим условие устойчивости стационарного режима в системе «реактор-теплообменник»

$$\frac{dT_{\text{к}}}{dT_{\text{н}}} < \frac{1 + A}{A} = 1 + \frac{V_0 c_p}{K_{\text{т}} F_{\text{т}}} = \frac{T_{\text{к}} - T_0}{T_{\text{н}} - T_0}. \quad (5.46)$$

В последней части этого выражения использована связь параметра A и температур из уравнения (5.44). Такое же выражение будет получено для теплообменников других типов (прямоточного, с перекрестным движением фаз), при наличии байпаса и даже изменении параметров потока, т.е. условие устойчивости, выраженное через температурный режим, более универсально.

Чем сильнее реагирует процесс в реакторе на начальную температуру (чем больше $dT_{\text{к}}/dT_{\text{н}}$), тем больше вероятность невыполнения условия устойчивости из неравенства (5.46). Чтобы оно выполнялось, необходимо уменьшать интенсивность обратной связи, уменьшать величину параметра A . Обратная связь будет тем слабее, чем меньшее количество теплоты будет передаваться через теплообменник [малые значения $K_{\text{т}}$ и $F_{\text{т}}$ и небольшой нагрев $(T_{\text{н}} - T_0)$ исходного потока].

Надо заметить, что так как в теплообменнике чувствительность выходной температуры к входной $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_{\text{т}}$ всегда меньше единицы [из выражения (5.45) следует $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_{\text{т}} < 1$], то невыполнение условия устойчивости (5.42) становится возможным, если в реакторе $(dT_{\text{вых}}/dT_{\text{вх}})_{\text{р}} > 1$, что объясняется экспоненциальной зависимостью скорости реакции и, следовательно, тепловыделения с ростом температуры. Следовательно, *неустойчивые режимы могут возникнуть в нелинейных системах с обратными связями.*

Зависимость $dT_{\text{к}}/dT_{\text{н}}$ от $T_{\text{н}}$ для адиабатического процесса имеет экстремальный характер (рис. 5.23, кривая 1). При малых значениях $T_{\text{н}}$ процесс протекает вяло, превращения почти нет, а температура в реакторе близка к входной и, поэтому $dT_{\text{к}}/dT_{\text{н}}$ близка к 1. С увеличением $T_{\text{н}}$ температура на выходе из реактора, а, соответственно, и $dT_{\text{к}}/dT_{\text{н}}$ возрастают. При достаточно большой $T_{\text{н}}$ в реакторе достигается пол-

ное превращение. В этом случае для необратимой реакции разогрев в реакторе близок к величине адиабатического разогрева $\Delta T_{ад}$, и потому увеличение T_n будет отвечать увеличению T_k , т.е. $dT_k/dT_n \approx 1$. Для обратимой реакции максимальный разогрев будет равен $\Delta T_{ад} x_p$, и из-за уменьшения x_p с температурой отношение $dT_k/dT_n < 1$ (кривая 2 на рис. 5.23).

Из зависимости, найденной из правой части неравенства (5.46) и представленной штриховой линией 3 можно определить интервал начальных температур ($T_1 - T_2$), в котором условие (5.46) не выполняется вне которого находится область устойчивых режимов.

Не учитывая существование такого интервала, можно столкнуться с неуправляемостью процесса, которую можно продемонстрировать на следующем примере. Реактор окисления SO_2 в производстве серной кислоты представляет многослойный аппарат с адиабатическими слоями катализатора и промежуточными теплообменниками, в которых реакционная смесь нагревается перед превращением в первом слое (подобно схеме на рис. 5.17, но без ввода холодного газа перед вторым слоем). Систему «реактор-теплообменник» образуют первый слой катализатора и установленный после него теплообменник. Здесь реакция протекает почти до равновесия, и если процесс будет происходить в области начальных температур выше T_2 , режим будет устойчивым. Снижение T_n ниже этой границы приводит к неуправляемому прогрессирующему понижению температуры и, как следствие, к прекращению процесса. Восстановить прежний режим можно только с помощью постороннего вмешательства — огневым подогревателем, используемым для преодоления температурного барьера.

Система «реактор-теплообменник» также используется в реакционных системах очистки газов от примесей, концентрация которых может меняться, что вызывает опасность самопроизвольных неуправляемых явлений: или полного затухания процесса, или резкого повышения температуры.

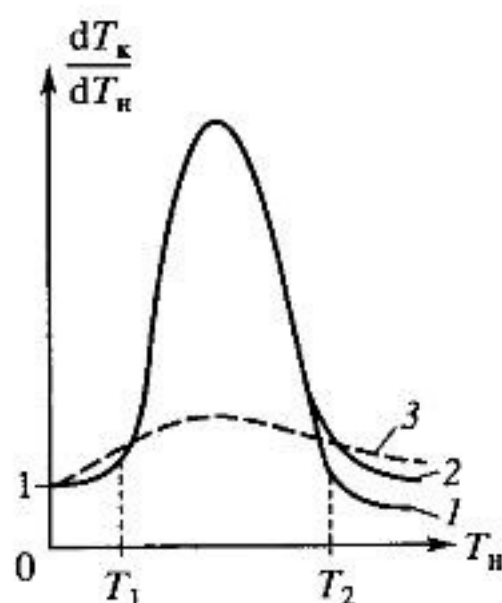


Рис. 5.23. К определению устойчивости процесса в реакторе с внешним теплообменником

Существование режимов. Обратная связь в ХТС может быть причиной неосуществимости в некоторых системах устойчивых режимов. Это свойство ХТС характерно для схемы с фракционным рециклом, состоящим из реактора и аппарата выделения продукта (рис. 5.24). Рассмотрим такую систему подробно. Допустим, в систему подается только исходное вещество в количестве V_0 . В реакторе идеального смешения протекает реакция первого порядка (скорость реакции $r = kC$) со степенью превращения исходного вещества x , т.е. концентрация в реакторе и на выходе $C = C_0(1 - x)$. После выхода из реактора продукты полностью отделяются, а непрореагировавшее исходное вещество в количестве $V_{\text{Ц}}$ возвращается обратно, так что общее количество вещества на входе в реактор $V_{\text{н}} = V_0 + V_{\text{Ц}}$. Процесс в реакторе описывается уравнением

$$V_{\text{н}}C_0 - V_{\text{н}}C = kCv_{\text{р}}.$$

Поскольку на вход реактора подается только исходное вещество, т.е. $C_0 = 1$, то последнее уравнение принимает вид

$$V_{\text{н}}x = k(1 - x)v_{\text{р}}. \quad (5.47)$$

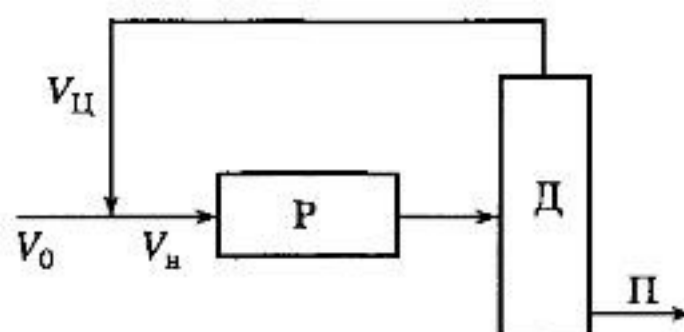
После отделения продукта рециркулирующий поток $V_{\text{Ц}} = V_{\text{н}}(1 - x)$ и $V_{\text{н}} = V_0 + V_{\text{Ц}} = V_0 + V_{\text{н}}(1 - x)$ или $V_{\text{н}} = V_0/x$. Подставим полученное выражение для $V_{\text{н}}$ в уравнение (5.47) и получим $V_0 = k(1 - x)v_{\text{р}}$. Обозначим $\tau_0 = v_{\text{р}}/V_0$ как условное время в реакторе для свежей смеси и найдем

$$x = \frac{k\tau_0 - 1}{k\tau_0}. \quad (5.48)$$

Результат будет иметь смысл, т.е. $x > 0$, если $k\tau_0 > 1$. Но ведь можно выбрать такую температуру, т.е. значение k , или такое τ_0 ($v_{\text{р}}$ или V_0), что приведет к $k\tau_0 < 1$, но тогда из выражения (5.48) получается отрицательная степень превращения, что невозможно. Для объяснения причины такой неувязки рассмотрим ту же систему без рецикла. При заданных условиях (k и τ_0) в реакторе устанавливается некоторое значение x . Теперь добавим к реактору колонну разделения и непрореагиро-

Рис. 5.24. Система с фракционным рециклом (к определению существования стационарных режимов):

Р — реактор; Д — система выделения продукта; П — продукт



вавший компонент вернем в реактор, что приведет к увеличению нагрузки V_n на реактор и уменьшению степени превращения. Таким образом, в реактор будет возвращаться все больше и больше исходного вещества, уменьшая дальнейшее превращение. Если $kt_0 > 1$, то установится значение x , определяемое из уравнения (5.48). Если $kt_0 < 1$, то рецикл будет нарастать, степень превращения будет стремиться к нулю, исходное вещество будет накапливаться в системе (ведь выделяется и выходит из системы только продукт!) и $V_n \rightarrow \infty$. Стационарного режима достигнуть не удастся. Конечно, реально V_n ограничено размерами и пропускной способностью аппаратуры, но, тем не менее, практический результат будет тем же — невозможность реализации в рассматриваемой ХТС стационарного режима.

Критическое значение kt_0 зависит от типа реактора и кинетики протекающей реакции. Проверить же систему с фракционным рециклом на существование режима всегда целесообразно.

Колебательный режим может возникнуть в системе с двумя обратными связями, примером которой может послужить производство азотной кислоты (рис. 5.25). Один из исходных потоков, воздух, сжимается компрессором К и направляется в технологические аппараты, обозначенные как подсистема А. На выходе из нее отходящий газ подогревается в теплообменнике ТО и направляется в турбину Т, где используется энергия давления отходящих газов и тепловой потенциал потока (после турбины его температура уменьшается). Конструктивно турбина и компрессор установлены на одном валу, так что вырабатываемая турбиной энергия используется для сжатия и подачи в систему воздуха. Это первая обратная связь. Выходящие из турбины горячие газы подогревают поток, направляемый в нее. Это — вторая обратная связь.

Допустим, по каким-либо причинам поток отходящих газов стал больше. Увеличение потока газа, направляемого в турбину, приведет к возрастанию ее мощности и к увеличению подачи воздуха в систему. Однако увеличившийся объем газов будет меньше прогреться в теп-

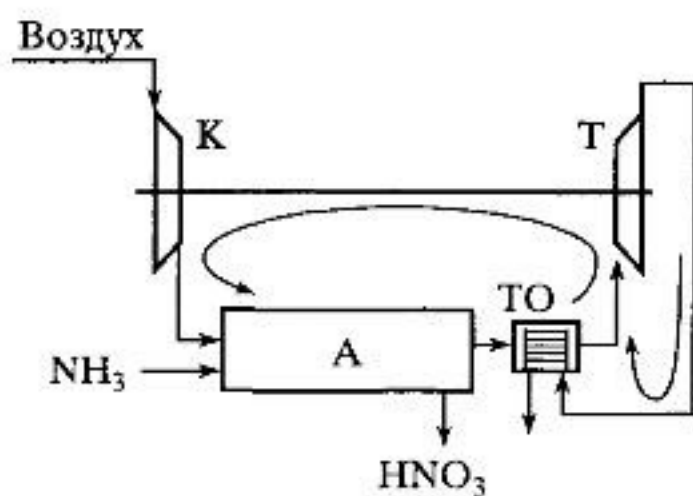


Рис. 5.25. Химико-технологическая система с возможностью реализации колебательных режимов (производство азотной кислоты)

лообменнике, и мощность турбины уменьшится. Таким образом, две обратные связи (через вал компрессора с турбиной и через теплообменник) влияют на мощность компрессора в противоположных направлениях. Необходимо принять во внимание отличие связей по времени обратного действия: тепловая связь проходит быстро (время прохождения потока), а время наполнения газом большого объема технологического оборудования (около 2000 м³), да еще при поступлении дополнительного потока газа требует большего времени. Рассогласование по времени обратных, но противоположных друг другу по воздействию связей может привести к колебаниям в подаче воздуха, что и наблюдается на практике. Анализ данной ситуации требует специального математического аппарата.

Следует подчеркнуть, что последние три рассмотренных случая — результат взаимодействия элементов в сложной системе, который приводит к появлению качественно новых свойств ХТС.

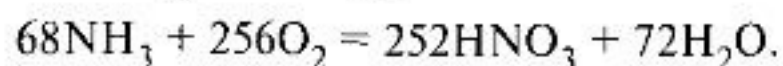
5.5.3. Эффективность использования материальных ресурсов

Основным показателем использования сырья (а также энергии, вспомогательных материалов) является расходный коэффициент, показывающий количество затраченного сырья (энергии, вспомогательных материалов) на производство единицы продукции. Различают теоретический расходный коэффициент, определяемый из стехиометрического уравнения химической реакции образования продукта из исходных веществ при полном их превращении, и практический (или расходный коэффициент), т.е. реально достигнутый в производстве. Их отношение показывает степень использования сырья.

$$\text{Расходный коэффициент} = \frac{\text{Количество затраченного сырья}}{\text{Количество продукции}},$$

$$\text{степень использования сырья} = \frac{\text{Теоретический расходный коэффициент}}{\text{Расходный коэффициент}}.$$

В разделе 5.4.2 было получено суммарное стехиометрическое уравнение последовательного получения HNO₃ из аммиака окислением последнего и дальнейшей абсорбцией водой образовавшихся оксидов азота. С массовыми стехиометрическими коэффициентами превращения описывается уравнением



Теоретически 1 т 100%-ной HNO₃ можно получить из $1000 \cdot 68 / 252 = 269,8$ кг NH₃. Это — теоретический расходный коэффициент. Если

5.5.4. Энергетическая и эксергетическая эффективность химико-технологической системы

Тепловой коэффициент полезного действия. Состав энергетических потоков ХТС показан на рис. 5.26. Источниками снабжения энергией ХТС являются входящие потоки, несущие энергию топлива $Q_{\text{топл}}$, электроэнергию $Q_{\text{эл}}$, теплоту сырья $Q_{\text{сыр}}$ и вспомогательных материалов $Q_{\text{мат}}$, а также экзотермические реакции $Q_{\text{экз}}$. Их суммарное количество, или потребление, затраты энергии обозначаются $Q_{\text{затр}}$. Энергия выводится из системы с потоками продуктов $Q_{\text{прод}}$ и отходов производства $Q_{\text{отх}}$, с энергетическими потоками $Q_{\text{эл}}$, затрачивается на проведение эндотермических реакций $Q_{\text{энд}}$ и теряется естественным путем $Q_{\text{пот}}$. Часть выходящих энергетических потоков $Q_{\text{эл}}$ полезно используется в виде пара котлов-утилизаторов, нагреваемых в теплообменниках-утилизаторах внешних потоков (например, воды), энергии турбин и электрогенераторов. В таком представлении энергетическую эффективность ХТС характеризуют тепловым коэффициентом полезного действия — тепловым КПД

$$\eta_{\text{тепл}} = Q_{\text{эл}} / Q_{\text{затр}}$$

Это определение содержит внутренние противоречия. Во-первых, если энергетические потоки используются внутри системы, покрывая часть расходов, т.е. $Q_{\text{эл}} = 0$, то $\eta_{\text{тепл}} = 0$. Во-вторых, если энергетические потоки используются полностью для выработки энергии, то в этом случае $\eta_{\text{тепл}} < 100\%$. И то, и другое — не логично.

Более рационально коэффициент полезного действия может быть представлен отношением полезно затраченной теплоты к суммарному его количеству, введенному в химико-технологическую систему:

$$\eta_{\text{тепл}} = \frac{Q_{\text{п}} + \alpha Q_{\text{вэр}}}{BQ_{\text{т}} + Q_{\text{экз}} + Q_{\text{н}}}, \quad (5.49)$$

где $Q_{\text{п}}$ — теплота, полезно затраченная на технологические цели и определяемая из условий теоретического расхода для осуществления физи-

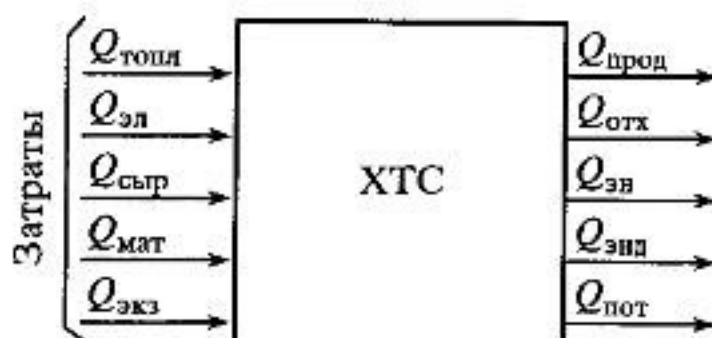


Рис. 5.26. Состав энергетических потоков ХТС

ческих и химических процессов, имеющих место в элементах ХТС; α — доли теплоты вторичных энергоресурсов, генерированных в элементах ХТС (котлах-утилизаторах) и расходуемых вне и внутри системы; $Q_{\text{вэр}}$ — теплота вторичных энергоресурсов, генерированная в энергетическом элементе ХТС; B — расход топлива на технологические цели ХТС; $Q_{\text{т}}$ — теплота сгорания топлива; $Q_{\text{экз}}$ — теплота, образуемая при химических и физических превращениях в ХТС; $Q_{\text{н}}$ — теплота, подведенная в ХТС с энергоносителями (водяной пар, горячая вода и др.).

Такое выражение КПД более логично, но, тем не менее, и оно не лишено недостатков. Продукт обладает каким-то потенциалом, который используется в дальнейшем при потреблении продукта. В выражении (5.49) потенциал продукта определяется не только затратами на его образование $Q_{\text{н}}$. Если продукт образуется в результате протекания экзотермической реакции, то затраты на него меньше, и $\eta_{\text{э}}$ уменьшается не зависимо от потребительской ценности продукта. Результат — термический КПД всегда хуже для экзотермической реакции, чем для эндотермической.

Коэффициент полезного действия полной энергии. Для определения теплового потенциала любого потока относительно окружающей среды используется другой подход, основанный не только на тепловой характеристике потока, но и химической его составляющей — химической энергии потока $I_{\text{хим}}$. Таким образом, выражение для *полной энергии* I будет выглядеть следующим образом:

$$I = I_q + I_{\text{хим}} \quad (5.50)$$

К параметрам окружающей среды, относительно которых определяется I , относятся химический потенциал веществ, устойчивых в ней и ее температура T_0 . Потенциал потока относительно такого состояния и определяет его полную энергию. Давление в данном случае не учитывается, из-за не изолированности ХТС от окружающей среды.

Рассмотрим составляющие полной энергии.

Тепловая энергия потока есть теплота нагрева вещества от T_0 до температуры T состояния потока. Расчет удельной тепловой энергии i_q в общем случае имеет вид:

$$i_q = \int_{T_0}^{T_{\text{пл}}} c_{p,\text{тв}} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} c_{p,\text{ж}} dT + \Delta H_{\text{кип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T c_{p,\text{г}} dT \quad (5.51)$$

В этом уравнении учтены все фазовые переходы, которые могут иметь место в потоке в результате нагрева вещества — плавление и испарение (кипение). Если в интервале $(T_0 - T)$ существование

каких-то фаз невозможно, то соответствующие слагаемые в уравнении (5.51) исключаются.

Химическая энергия потока $I_{\text{хим}}$ (удельная — $i_{\text{хим}}$) есть энергия образования компонентов технологических потоков из энергетически полностью обесцененных соединений окружающей среды, называемых веществами отсчета. Приведем примеры таких веществ, находящихся в разных оболочках Земли: в атмосфере — N_2 , O_2 , Ar ; в гидросфере — H_2O и почти все элементы в виде растворимых солей; в литосфере — слабо-растворимые высшие окислы (песок, кварциты и др.).

Список веществ отсчета постоянно уточняется и пока является обоснованной договоренностью специалистов. Химическая энергия вычисляется из энтальпии образования компонентов потока $\Delta H_{\text{обр}}$ и веществ отсчета $\Delta H_{\text{обр}}^{\text{ст}}$, с учетом растворения вещества отсчета в соответствующей среде $\Delta H_{\text{р}}$ с образованием бесконечно разбавленного раствора:

$$i_{\text{хим}} = \Delta H_{\text{обр}} - \Delta H_{\text{обр}}^{\text{ст}} + \Delta H_{\text{р}} \quad (5.52)$$

Химическую энергию потока можно определить как энергию де-вальвации веществ в энергетически обесцененные соединения, что соответствует выражениям (5.50)–(5.52). В них разумно учитывается потенциал любого потока, которым он обладает над принятым состоянием окружающей среды, или энергия (теплота), которую поток может отдать, перейдя в состояние окружающей среды.

Эффективность процесса по полной энергии потоков в нем — *коэффициент полезного действия (КПД) полной энергии* $\eta_{\text{эн}}$ — определяется как отношение сумм полной энергии полезных потоков $\sum I_{\text{пол}}$ и всех выходящих из системы $\sum I_{\text{затр}}$:

$$\eta_{\text{эн}} = \sum I_{\text{пол}} / \sum I_{\text{затр}},$$

где $\sum I_{\text{затр}} = \sum I_{\text{вх}} = \sum I_{\text{вых}}$ следует из энергетического баланса.

Ниже приведены значения химической и тепловой энергии выходящих потоков коксовой батареи:

	$I_{\text{хим}}$, МВт·ч	I_{q} , МВт·ч
Кокс	11,05	0,62
Коксовый газ	4,51	0,02
Пароводяная смесь после охлаждения коксового газа	0	0,54
Потери на тушение кокса	0	0,62
Потери коксового газа	0,42	0
Тепловые потери	0	0,3
Итого	18,08	

В рассмотренном примере полезно используемыми потоками являются кокс как продукт и коксовый газ, далее используемый для выработки энергии. Их полная энергия (полезная) $\sum I_{\text{пол}} = 16,2$ МВт·ч и $\eta_{\text{ЭН}} = 0,9$. Если учитывать только вырабатываемую энергию при сжигании коксового газа $Q_{\text{ЭН}} = 4,51 + 0,02 = 4,53$ МВт·ч, то получаемый тепловой КПД $\eta_{\text{T}} \approx 0,25$. Следовательно, оценка энергетической эффективности производства по $\eta_{\text{ЭН}}$ представляется более состоятельной.

Эксергетический коэффициент полезного действия. Оценка полной энергии потока еще не указывает на возможность ее использования. Положим, из системы выходит поток воды объемом 100 м^3 с температурой 40°C . Его тепловая энергия равна $I_q = 8,4 \cdot 10^6$ кДж (принимая $T_0 = 20^\circ\text{C}$). Эту теплоту трудно использовать рационально: подогрев воды для ТЭЦ из-за малой движущей силы потребует очень больших теплообменников, а для обогрева помещения не подойдет температура потока, не соответствующая техническим условиям, разве только для обогрева теплиц. Из другой системы выходит вода под давлением 3 атм с температурой 130°C в количестве 18 м^3 . Ее тепловая энергия будет почти такой же — $I_q = 8,3 \cdot 10^6$ кДж, однако вариантов использования ее потенциала в данном случае больше: можно выработать технологический пар с высокой температурой и давлением 2 атм с последующим его применением для разнообразных целей. Несмотря на равенство теплот рассмотренных потоков, их энергетическая ценность различна. Продолжим развивать идею оценки потоков по их полной энергии, используя определение потенциала работоспособности потока. Это позволяет сделать *эксергетический метод*.

Рассмотрим ХТС в качестве рабочего тела, или источника работы, и окружающую среду как замкнутую систему. Обозначим внутреннюю энергию, энтропию, давление, температуру и объем рабочего тела в начальном состоянии $U_{\text{н}}, S_{\text{н}}, P_{\text{н}}, T_{\text{н}}, V_{\text{н}}$ соответственно, а эти же параметры в конечном состоянии как; $U_{\text{к}}, S_{\text{к}}, P_{\text{к}}, T_{\text{к}}, V_{\text{к}}$. Применим те же обозначения, но с нижним индексом «0» (ноль) для параметров окружающей среды. Температура T_0 и давление P_0 окружающей среды неизменны.

В такой системе состояние рабочего тела находится в равновесии с окружающей средой, так что $U_{\text{к}} = U_{0\text{к}} = U_0, S_{\text{к}} = S_{0\text{к}} = S_0, P_{\text{к}} = P_0, T_{\text{к}} = T_0$.

Закрытая система может произвести работу A только за счет уменьшения своей внутренней энергии, т.е. изменения внутренней энергии рабочего тела и окружающей среды от начального состояния до конечного:

$$A = (U_{\text{н}} - U_{\text{к}}) + (U_{0\text{н}} - U_{0\text{к}}). \quad (5.53)$$

В соответствии с первым законом термодинамики изменение внутренней энергии среды $(U_{0\text{к}} - U_{0\text{н}})$ происходит за счет работы A_0 над

ней (против давления среды) и переданной ей теплоты Q_0 , т.е.

$$U_{0к} - U_{0н} = Q_0 + A_0. \quad (5.54)$$

Работу над окружающей средой A_0 совершает рабочее тело за счет изменения своего давления и объема

$$A_0 = P_k V_k - P_n V_n = P_0 V_k - P_n V_n. \quad (5.55)$$

Поскольку температура окружающей среды T_0 постоянная, то переданная среде теплота изменяет ее энтропию, т.е.

$$Q_0 = T_0(S_{0к} - S_{0н}).$$

Обратимый процесс в изолированной системе не изменяет ее энтропию ($S + S_0 = \text{const}$). Поэтому в изолированной системе «рабочее тело – окружающая среда» $S_{0н} + S_n + S_0 = S_{0к} + S_k + S_0$, или

$$Q_0 = T_0(S_{0к} - S_{0н}) = T_0(S_n - S_k) = T_0(S_n - S_0). \quad (5.56)$$

Максимальная работа в изолированной системе A_{\max} при протекании обратимых процессов будет совершена, если ее состояние достигнет равновесия. Подставив выражения (5.54)–(5.56) в уравнение (5.53), получим

$$\begin{aligned} A_{\max} &= (U_n - U_k) - (P_0 V_k - P_n V_n) - T_0(S_n - S_0) = \\ &= (U_n + P_n V_n) - (U_0 + P_0 V_k) - T_0(S_n - S_0). \end{aligned}$$

Выражения в первых двух скобках есть энтальпия рабочего тела в начальном H_n и конечном $H_k = H_0$ состояниях

$$A_{\max} = (H_n - H_0) - T_0(S_n - S_0) = E.$$

С 1956 г. по предложению З. Ранта эта величина носит название «эксергия». Ее физический смысл заключается в максимально возможной работе, которую может совершить тело, переходя в состояние окружающей среды, т.е. эксергия фактически есть потенциал рабочего тела. Для расчетов используют удельную эксергию e , которая включает химическую e_x и физическую e_f (изменение температуры и давления) составляющие

$$e = e_x + e_f. \quad (5.57)$$

Первое слагаемое рассчитывают через химическую энергию де-валльзации веществ рабочего тела в вещества отсчета [уравнение (5.52)] и изменение при этом энтропии этого перехода.

В физической составляющей e_f изменение энтальпии происходит с изменением температуры

$$\Delta H = \bar{c}_p(T - T_0),$$

а изменение энтропии – с изменением T и P :

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P};$$

$$\Delta S = S_1(T, P) - S_0(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - R \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} \approx \bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}.$$

Физическая составляющая эксергии имеет следующее выражение:

$$e_\phi = \bar{c}_p (T - T_0) - T_0 \left(\bar{c}_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} \right). \quad (5.58)$$

Используя формулы (5.57), (5.52) и (5.58) можно рассчитать эксергию входных $E_{\text{вх}}$ и выходных $E_{\text{вых}}$ потоков. Эксергетический КПД будет равен:

$$\eta_\Sigma = \Sigma E_{\text{пол}} / \Sigma E_{\text{вх}}.$$

Потери эксергии (максимально возможной работы) происходят из-за необратимости протекающих процессов (D), и естественных потерь, вызванных взаимодействием системы с окружающей средой и потерями потоков ($E_{\text{пот}}$), так что

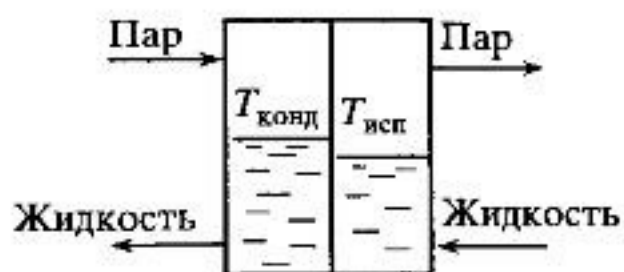
$$\eta_\Sigma = (E_{\text{вх}} - D - E_{\text{пот}}) / E_{\text{вх}}.$$

Потери из-за необратимости процессов в ХТС (внутренние потери) связаны с гидравлическим сопротивлением потоков, теплообменом при конечной разности температур, массообменом при конечной разности концентраций и др. К естественным (внешним) потерям относятся потери эксергии через тепловую изоляцию, потери с потоками, выходящими из системы с продуктами сгорания, с воздухом после воздушных холодильников, с водой после теплообменников, с побочными продуктами химического процесса.

Рассмотрим подробнее источники потерь эксергии из-за необратимости процессов в следующих аппаратах.

Теплообменник. Чтобы не усложнять расчеты, возьмем теплообменник типа «кипятильник-конденсатор» (рис. 5.27), в котором температуры с каждой стороны теплообменной поверхности $T_{\text{исп}}$ и $T_{\text{конд}}$ являются постоянными. Поскольку температура каждого из потоков не меняется, то потери могут быть обусловлены только энтропией. Из определения удельной энтропии $ds = c_p dT/T$ получим выра-

Рис. 5.27. Теплообменник типа «кипятиль-ник-конденсатор»



жение для энтропии потока $dS = Gc_p dT/T$. Произведение $Gc_p = Q$ определяет тепловую емкость потока. Поскольку $T = \text{const}$, то $\Delta S = Q(T - T_0)/T$. Потери из-за необратимости процессов

$$D = \Delta S_{\text{конд}} - \Delta S_{\text{исп}} \quad (5.59)$$

(в кипятильнике теплота потребляется, а в конденсаторе — выделяется). Подставляя в уравнение (5.59) полученное выражение для ΔS , получим

$$D = Q \left(\frac{T_{\text{конд}} - T_0}{T_{\text{конд}}} \right) - Q \left(\frac{T_{\text{исп}} - T_0}{T_{\text{исп}}} \right) = Q \left(\frac{T_0}{T_{\text{исп}}} - \frac{T_0}{T_{\text{конд}}} \right).$$

Поскольку $T_{\text{конд}} \neq T_{\text{исп}}$ — процесс необратимый. Уменьшить потери можно, применяя процесс к высококипящим жидкостям (большие $T_{\text{исп}}$ и $T_{\text{конд}}$), причем имеющим близкие температуры кипения. Аппаратурно, конечно, это менее выгодно, так как для реализации таких процессов необходимо дорогое высокотемпературное оборудование и большая поверхность теплообмена из-за малой движущей силы $\Delta T = T_{\text{конд}} - T_{\text{исп}}$.

В принятых нами условиях в рассматриваемом теплообменнике потеря теплоты нет, т.е. вся теплота конденсации затрачивается на испарение, поэтому термический (тепловой) КПД этой системы близок к 100%. Приведенный пример еще раз подчеркивает важность способа оценки КПД.

Реактор. Из-за изотермических условий ($T = \text{const}$) рассмотрим только химическую составляющую эксергии $e_x = \Delta H - T_0 \Delta S_x$. Изменение энтропии ΔS_x найдем из определения энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T \Delta S_x$, откуда $\Delta S_x = (\Delta H - \Delta G)/T$ и

$$e_x = \Delta H - T_0 \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{T_0}{T} \Delta G + \Delta H \left(1 - \frac{T_0}{T} \right).$$

Энергия Гиббса характеризует отклонение системы от химического равновесия, поэтому потери в химическом реакторе

$$D = (T_0/T) \Delta G.$$

Очевидно, что для уменьшения потерь выгодно проводить высокотемпературные процессы (высокая T), желательно протекающие вблизи равновесия (малое ΔG). Остается отметить, что аппаратурно это не выгодно.

Применение эксергетического метода при анализе ХТС имеет особенности. Потенциалы всех потоков и, следовательно, их ценность выражается в тепловых единицах. Потребительская ценность химического продукта, конечно, иная. В теплоэнергетике, где потребительская ценность и энергетический потенциал потока совпадают, эксергетический метод находит наибольшее применение.

Из-за физико-химических ограничений в производствах химической технологии переработке подвергаются разбавленные смеси. В производстве азотной кислоты расходуется около 30% аммиачно-воздушной смеси, а в синтезе аммиака реагирует лишь около 20% азото-водородной смеси. В процессах парциального окисления многих углеводородов более 90% смеси не участвует в превращениях. Но, тем не менее, эта часть потока нагревается и охлаждается, проходя систему, и тем самым увеличивает эксергетические потери. Поэтому и эксергетический КПД таких процессов низок — для производства HNO_3 $\eta_z = 22\%$, хотя NH_3 почти полностью переходит в продукт. При эксергетическом анализе ХТС это обстоятельство надо иметь в виду, чтобы не абсолютизировать результаты. Тем не менее, эксергетический анализ полезен как любой вид анализа химического производства.

Иногда эксергетический анализ применяют для принятия окончательного решения при выборе способа (из нескольких альтернативных) получения определенного продукта из одного и того же сырья. Чем выше будет η_z в одном из способов, тем лучше эффективность использования потенциала сырья, энергии и вспомогательных материалов.

5.5.5. Эффективность организации процесса в химико-технологической системе

Состояние химико-технологической системы, определенной из материального и теплового балансов, позволяет определить и другие показатели химического производства, которые были перечислены в разделе 2.3. Конечно, для этого необходимо знать технологическую схему всего производства и его оборудование. Эти показатели характеризуют эффективность организации процесса в ХТС по разным признакам. Для промышленных систем наиболее важным будет определение экономической эффективности производства, включая приведенные затраты, себестоимость продукции, прибыль от ее реализации, последовательность расчета которых рассматривается в экономи-

Таблица 5.3. Относительные значения составляющих себестоимости продукции

Статьи затрат	Отрасли химической промышленности			
	основная химия	азотная промышленность	пластмассы	красители, органические продукты
Сырье и материалы	55,5	31,2	71,5	61,4
Топливо и энергия	12,5	33,0	4,0	7,3
Содержание и эксплуатация оборудования	13,0	16,8	6,5	9,5
Основная и дополнительная зарплата	3,8	3,7	4,3	4,4
Цеховые, заводские и другие расходы	15,2	15,3	13,7	17,4

ческих учебных дисциплинах. Здесь приведем только данные по структуре расходов на производство – себестоимости продукции. Она включает составляющие, приведенные в табл. 5.3.

В химических производствах основное соотношение между капитальными затратами следующее: машины, оборудование и приборы составляют 30–40%, здания и сооружения – 50–55%, транспортные средства – 3–4%.

Как видно из таблицы, основные составляющие затрат (сырье и материалы, энергетика, оборудование) довольно сильно зависят от вида производства. Величины расходов по этим статьям в значительной степени зависят от степени конверсии сырья, селективности и интенсивности процессов. В свою очередь, эти показатели связаны с особенностью термодинамики и кинетики химических реакций, положенных в основу данной конкретной ХТС. Таким образом, можно прийти к нетривиальному пониманию глубокой связи между экономическими затратами на процесс и основными термодинамическими и кинетическими закономерностями.

Снижение себестоимости связано с уменьшением затрат ресурсов путем использования более дешевых видов сырья и энергии, уменьшением расходных коэффициентов за счет повышения конверсии и селективности процессов, более полного использования ресурсов за счет их рекуперации, сокращения капитальных затрат за счет использования более производительного оборудования и уменьшения стадийности производства и пр. Эти вопросы во многом решаются на этапе синтеза (построения) химико-технологической системы.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Что Вы понимаете под анализом химико-технологической системы?
2. Какие могут появиться новые свойства у технологических аппаратов, когда они объединены в химико-технологическую систему?
3. Совпадают ли оптимальные режимы одиночного технологического аппарата и работающего в технологической системе? Поясните ответ.
4. Какие технологические системы могут вызвать появление неоднозначности режима процесса; ограниченную область существования некоторых режимов? Покажите схемы процессов и объясните причину таких явлений.
5. Определите теоретический и реальный расходный коэффициент по сырью. Каковы причины их различия?
6. Как определяется тепловой КПД технологической системы? В чем противоречивость его определения при оценке эффективности использования тепловой энергии в производстве?
7. Что такое полная энергия технологического потока? Каковы ее составляющие и как они определяются?
8. Сопоставьте способы определения эффективности использования в производстве тепловой энергии через тепловой баланс системы (тепловой КПД) и баланс полной энергии (КПД полной энергии)? В чем принципиальное различие этих двух подходов?
9. В чем суть эксергетического метода оценки эффективности технологического процесса?
10. С чем связаны потери эксергии в технологическом процессе? Объясните на примерах процесса в теплообменнике, реакторе.
11. Какую информацию о химико-технологическом процессе можно получить на основе его эксергетического анализа?
12. Какие показатели химического производства и химико-технологического процесса можно получить из результатов балансового расчета ХТС?



5.6. СИНТЕЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.6.1. Задачи и методы синтеза

химико-технологической системы

Синтез, или построение, ХТС заключается в определении основных технологических операций и их последовательности, выборе аппаратов и установлений связей между ними, определении параметров технологических режимов отдельных аппаратов и системы в целом для обеспечения наилучших условий функционирования ХТС. Рассмотрим постановку задачи синтеза ХТС.

Задано:

- вид и качество продукта, который необходимо произвести;
- вид, состав и состояние исходных веществ (сырья);
- основные стадии химико-технологического процесса переработки сырья в продукты и их характеристики;
- возможные аппаратурные решения для осуществления химико-технологического процесса.

Определить:

- элементный состав ХТС (аппараты, машины, устройства и прочее) для переработки сырья в продукты;
- структуру связей между элементами ХТС, реализующую последовательность стадий химико-технологического процесса и функционирование всей системы;
- режимы отдельных элементов и системы в целом, обеспечивающих необходимые показатели производства и его эффективное функционирование.

Данная формулировка уже предполагает наличие некоторой информации об основах химико-технологического процесса, полученной на ранней стадии его проработки, и который необходимо реализовать в некой ХТС. Конечно, данные предварительной проработки процесса можно корректировать, что может привести даже к созданию ХТС на другой основе. При построении системы можно проработать задачу использования альтернативного сырья или источника энергии, рассмотреть иные стадии процесса или принципиально другое аппаратурное оформление процесса. С другой стороны, результат синтеза ХТС есть основа для проектирования производства. И здесь возможно потребуются проработка других вариантов ХТС, удовлетворяющих требованиям, возникающим на стадии проектирования, выполнения рабочих проектов оборудования и других составляющих частей производства. Это может быть связано с наличием необходимого оборудования и его стоимостью, ограниченными или, наоборот, широкими возможностями заводов-изготовителей и транспортировки оборудования, условиями строительно-монтажных работ, условиями дальнейшей эксплуатации всей системы.

Совокупность предварительной подготовки данных, синтеза ХТС и проектирования производства в их тесной взаимосвязи понимают как разработку химико-технологического процесса (также называют «разработка технологии такого-то продукта или процесса»). Поэтому понятие «синтез ХТС» имеет более глубокий смысл, нежели это было представлено в начале раздела, учитывая, что он захватывает многие вопросы разработки и создания или усовершенствования производства.

Таким образом, синтез ХТС — задача и процесс, требующие поиска лучших решений, уточнения каждого шага в поиске наилучших решений, т.е. синтез ХТС — задача и процесс творческие.

Сопоставим два процесса — научный как получение новых знаний и инженерный как разработка и создание нового производства (рис. 5.28). По логической структуре они очень похожи с различием лишь в мотивировке, в которой в первом случае является любознательность, в другом — необходимость. В обоих процессах движущим началом является чувство прогресса, развития. И в научном, и в инженерном процессах стадии аналогичны, характерны для процесса творческого, с поиском решений на каждом этапе, возвратом к предыдущим для нахождения новых, лучших и правильных решений. Конечно, методическая и техническая базы в разных объектах исследований различны, да и время на инженерную разработку ограничено, жестко

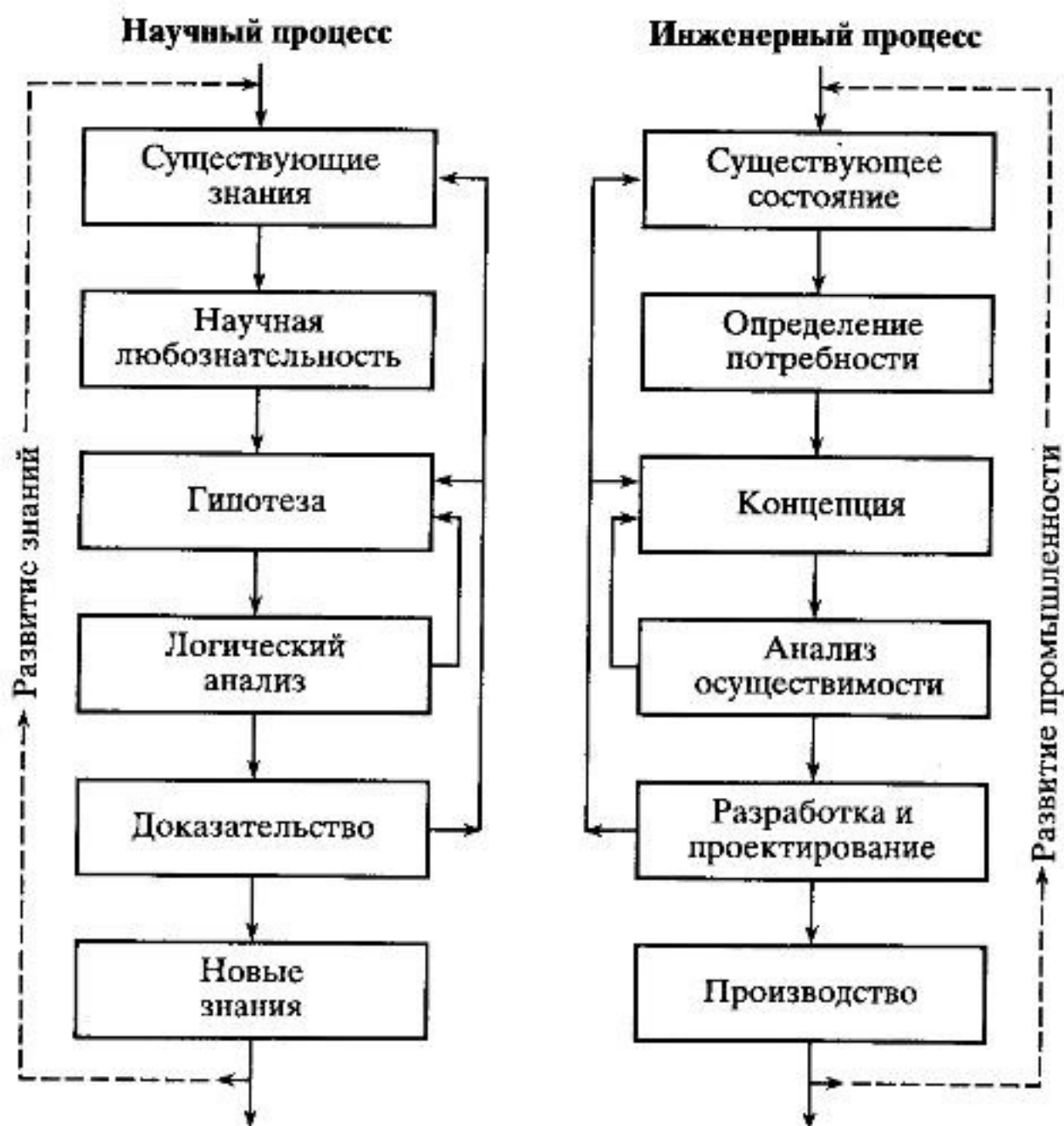


Рис. 5.28. Синтез ХТС как творческий процесс

лимитировано. Но в обоих процессах требуется мыслить, сочетая науку и искусство как в открытии нового, так и создании нового.

Основная цель инженерного процесса — создание и производство жизненно важных материалов. Генерирование идей и последующая их реализация в производстве, безусловно, предусматривает не только востребование продукции и эффективность его производства, но и обеспечение его экологической безопасности и комфортности в эксплуатации. Поэтому фактически, по данным некоторых исследований, шанс в реализации нового процесса на стадии его исследования составляет 1–3%, на стадии разработки — 10–25%, на стадии опытно-промышленных установок — 40–60%. Добиться осуществления проекта в такой ситуации возможно, рассматривая десятки и сотни тысяч (по оценкам экспертов) путей достижения конечной цели, и можно понять, что разработка процесса действительно является искусством (вспомните первоначальный смысл слова «технология»), творческим процессом. Искусство разработки процесса можно сравнить с творчеством художника. Писать картину он начинает с набросков, только очерчивая контуры объектов. Решение своей задачи инженер-технолог начинает с рассмотрения альтернативных решений и составления функциональных схем. Художник добавляет детали объектов и краски. Инженер-технолог начинает прорабатывать аппаратные решения, дополняя разработку количественными расчетами. Оценивая, художник смотрит на работу и думает, затронет ли она чувства других людей? Инженер-технолог проводит экспертизу. Если достигнутое удовлетворяет требованиям — идет дальнейшая детализация, в противном случае ищутся новые решения. Художник убирает одни детали и добавляет другие. Инженер-технолог меняет аппараты и узлы. Художник меняет структуру картины, технику ее исполнения. Инженер-технолог перестраивает структуру ХТС, ищет нетрадиционные решения и новую технику разработки. Творческий процесс усовершенствования разработки продолжается до завершения работы. Знания фундаментальных основ и глубокое понимание происходящих процессов, методы математического моделирования и системного анализа сокращают процесс создания ХТС. В литературе такой подход последовательного, системного улучшения принимаемых решений назван «инженерным методом», что очень симптоматично для творческого инженерного процесса.

Продemonстрируем эволюционный подход последовательных приближений на примере разработки производства азотной кислоты.

Сырье — аммиак и воздух (кислород воздуха). В ходе процесса осуществляются следующие химические превращения.

Экзотермическая реакция окисления аммиака $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, протекающая во внешнедиффузионной области на

платиновом катализаторе в виде сеток; температура – 850–900 °С; концентрация NH_3 – 10%.

Окисление оксида азота $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 = \text{NO}_2$ – экзотермическая реакция газофазная, обратимая.

Гетерогенный («газ–жидкость») химический процесс (абсорбция) с дополнительным окислением $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 = 2\text{HNO}_3$.

На первом этапе представим ХТС, состоящую из элементов, в которых происходят описанные превращения (рис. 5.29, а). Аммиак окисляется в адиабатическом реакторе. После этого газообразные компоненты охлаждаются для более полного окисления оксида азота в диоксид. В схему включены еще несколько аппаратов, необходимых для последующих превращений.

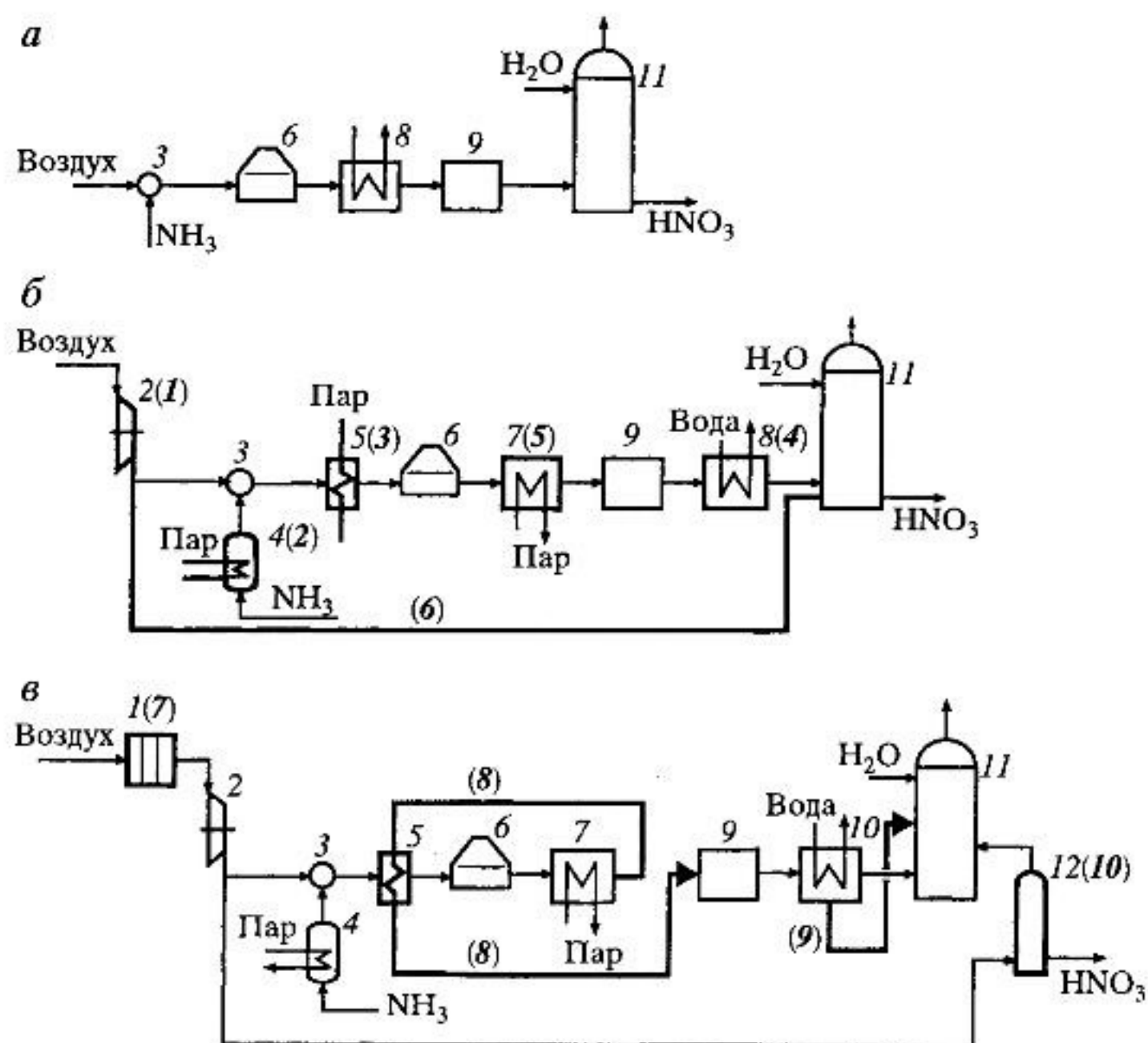


Рис. 5.29. Эволюция ХТС (а, б, в) при разработке производства азотной кислоты: 1 – воздушный фильтр; 2 – компрессор; 3 – смеситель; 4 – испаритель; 5 – теплообменник; 6 – реактор; 7 – котел-утилизатор; 8 – холодильник; 9 – окислитель; 10 – холодильник-конденсатор; 11 – абсорбционная колонна; 12 – отбелочная колонна

Теперь можно критически взглянуть на первые «штрихи» или «эскиз» разработки. Проведем экспертизу полученной ХТС, в результате которой возникают следующие замечания.

1. Без нагнетателя воздух сам в систему не пойдет.
2. Аммиак поступает в жидком виде, а дозировка низкокипящей жидкости очень затруднена.
3. Адиабатический разогрев аммиачно-воздушной смеси ~ 720 град, и, чтобы обеспечить температуру процесса $850\text{--}900^\circ\text{C}$ температура на входе в реактор должна быть не менее $130\text{--}180^\circ\text{C}$.
4. Окисление NO – реакция экзотермическая, и высокая температура газа ухудшает абсорбцию оксидов азота.
5. Высокотемпературные газы, выходящие после реактора окисления аммиака целесообразно использовать для утилизации теплоты с получением пара.
6. В реакторе окисления аммиака установлено оптимальное соотношение $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1,8$, а суммарный расход кислорода составляет два объема на один объем аммиака [см. брутто-уравнение (5.14)], и при первоначальном 10%-ном содержании аммиака в воздухе содержание кислорода не достаточно для нормального протекания третьей реакции.

Эти замечания учтены во втором варианте ХТС (рис. 5.29, б), на схеме которого жирными линиями отмечены добавления (аппараты и связи) к первому варианту, а в скобках проставлены цифры, соответствующие порядковому номеру замечаний.

Следующая экспертиза выявляет новые замечания.

7. Катализатор очень чувствителен к загрязнениям, а воздух не очищен.
8. Размещение отдельно установленных подогревателя исходной смеси 5 и холодильника нитрозных газов 8 нерационально.
9. В результате реакции окисления аммиака образуется довольно много воды, и при охлаждении газов перед абсорбцией последняя будет конденсироваться в теплообменнике и частично поглощать оксиды азота, образуя кислый конденсат.
10. В образующейся азотной кислоте будет растворено некоторое количество оксидов азота, что плохо скажется на ее качестве. Продукт будет иметь желтоватый цвет и выделять оксиды азота.

Третье решение (рис. 5.29, в) еще больше улучшает организацию ХТС производства HNO_3 . И такая эволюционная разработка будет продолжаться до тех пор, пока не будут удовлетворены все требования. Конечно, этот пример очень схематичен, разработка прослежена не до конца – реальность много сложнее демонстрационного материала, но логика и искусство разработки на этом примере были продемонстрированы.



Рис. 5.30. Этапы разработки промышленного процесса

Основные этапы разработки промышленного процесса, представленные схемой на рис. 5.30, общая направленность которой согласуется с «инженерным методом». Эта схема отражает реальную структуру работ, и указанные этапы в том или ином виде входят в план работы по созданию процесса и нередко являются основой планово-распорядительных документов. Выделенные элементы схемы подразделяются на две большие группы: научно-исследовательские работы (НИР) и опытно-конструкторские работы с проектированием (ОКР). В отраслевых научно-исследовательских и проектных институтах, в соответствующих подразделениях крупных фирм и предприятий такое планирование работ есть основа их организации и деятельности.

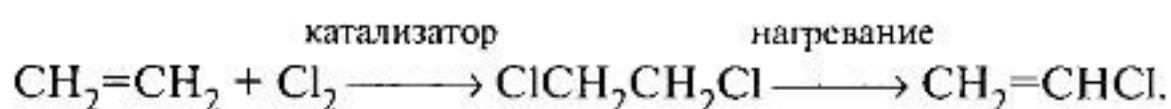
Современный уровень вычислительной техники и вычислительных методов, казалось бы, может решить проблему подбора связей, реализующих необходимые показатели аппаратов (элементов) ХТС из всего многообразия последних. Но это не реально (хотя бы в настоящее время и в ближайшем будущем), так как система очень разнородна по составу оборудования (реакторы, абсорберы, насосы и т.д.), вариантов простого перебора безумно много, большое количество требований к системе и многие показатели противоречивы. Без использования некоторых наборов решений, обоснованных теорией химико-технологических процессов, созданных на основе

инженерных проработок и проверенных практикой, обойтись нельзя. Этими решениями удастся добиться лучших значений определенных показателей ХТС, выполнить определенные требования к ней, среди них — максимальное использование сырьевых и энергетических ресурсов, минимизация отходов, эффективное использование оборудования. Поскольку достижение этих требований является обязательным условием синтеза, назовем их концепциями создания ХТС. Совокупность приемов и алгоритмов, обоснованных и проверенных решений, с помощью которых эти требования к ХТС могут быть осуществлены и успешно применены при синтезе ХТС, назовем *эвристиками*. Они позволяют повышать эффективность поиска решений, использовать имеющийся опыт и накапливать опыт на будущее. Наиболее распространенные из них рассмотрим далее.

5.6.2. Концепция полного использования сырьевых ресурсов

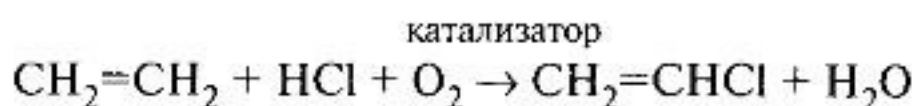
В большинстве химических производств затраты на сырье составляют значительную часть себестоимости продукции (см. табл. 5.3). Концепция полного использования сырьевых ресурсов направлена на максимальное превращение сырья в используемые, полезные продукты.

Выбор процесса — важнейший способ улучшения использования сырьевых ресурсов. Хлорвинил получают в две стадии. Сначала хлорируют этилен, а затем проводят пиролиз образовавшегося дихлорэтана:



Избирательность каждой из стадий около 95%. Образующийся HCl относят к отходам. Выход хлорвинила по этилену составляет 90%, по второму исходному веществу, хлору — 50%.

Перейдя к одностадийной схеме окислительного гидрохлорирования с заменой одного из продуктов (Cl_2) на другой — HCl, описываемой уравнением



с избирательностью 95%, удалось разработать процесс с 95%-ным выходом продукта по обоим исходным компонентам.

Избыток одного из реагентов, как правило, более дешевого и доступного, а также возможность его возвращения в процесс также приводит

к улучшению использования сырьевых ресурсов. В данном случае используют два фактора влияния избытка реагента на увеличение выхода продукта.

1. Термодинамический фактор, когда избыток одного реагента увеличивает максимальное, равновесное превращение другого. В паровой конверсии метана $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ стехиометрическое соотношение реагентов $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. В промышленных условиях ($P = 30$ атм, $T = 900^\circ\text{C}$) равновесная степень превращения метана x_p для исходной смеси указанного состава достигает значения 0,58. При соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ (четыrehкратный избыток H_2O) $x_p = 0,92$. Это соотношение используется в промышленности.

2. Кинетический фактор связан с особенностями механизма и кинетики протекающего процесса. В реакции окисления аммиака $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ стехиометрическое соотношение реагентов $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$. Реакция протекает во внешнедиффузионной области и лимитируется переносом аммиака — его концентрация у поверхности мала. При стехиометрическом соотношении реагентов смесь аммиака с воздухом будет содержать 14% NH_3 и 17,5% O_2 . Допустим во внешнедиффузионном режиме степень превращения аммиака на поверхности катализатора $x_n = 0,99$. Поверхностные концентрации реагентов примерно одинаковы: $C_{\text{NH}_3,n} = 14 \cdot (1 - 0,99) = 0,14\%$, $C_{\text{O}_2,n} = 17,5 - 1,25 \cdot (14 \cdot 0,99) = 0,17\%$ и в этих условиях NH_3 окисляется в основном до N_2 . Необходим избыток кислорода, вытесняющий аммиак с поверхности катализатора, тогда окисление будет протекать преимущественно до NO . Если же использовать соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,8$, т.е. в аммиачно-воздушной смеси будет содержаться 10% NH_3 и 18% O_2 , то в этом случае концентрации реагентов на поверхности катализатора будут другими: $C_{\text{NH}_3,n} = 10 \cdot (1 - 0,99) = 0,1\%$, $C_{\text{O}_2,n} = 18 - 1,25 \cdot (10 \cdot 0,99) = 5,6\%$. Концентрация кислорода у поверхности на два порядка превысит концентрацию аммиака, что и обеспечит избирательное окисление аммиака. Именно это и определяет 10%-ное содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси.

Противоточный контакт фаз — известное решение, обеспечивающее максимальную движущую силу процесса переноса, широко распространенным примером которого является противоточная организация движения теплоносителей в теплообменнике. Рассмотрим другой пример — абсорбцию оксидов азота. На рис. 5.31, а показана зависимость равновесных парциальных давлений оксидов азота над раствором HNO_3 . Для максимального поглощения оксидов, которое достигается при их минимальном давлении, жидкая фаза должна быть слабокислой. Это осуществляется в абсорбере с противоточным движением фаз (рис. 5.31, б). Вверху абсорбера, где подается вода, концентрация кислоты минимальна, и выходящие газы содержат небольшое количество

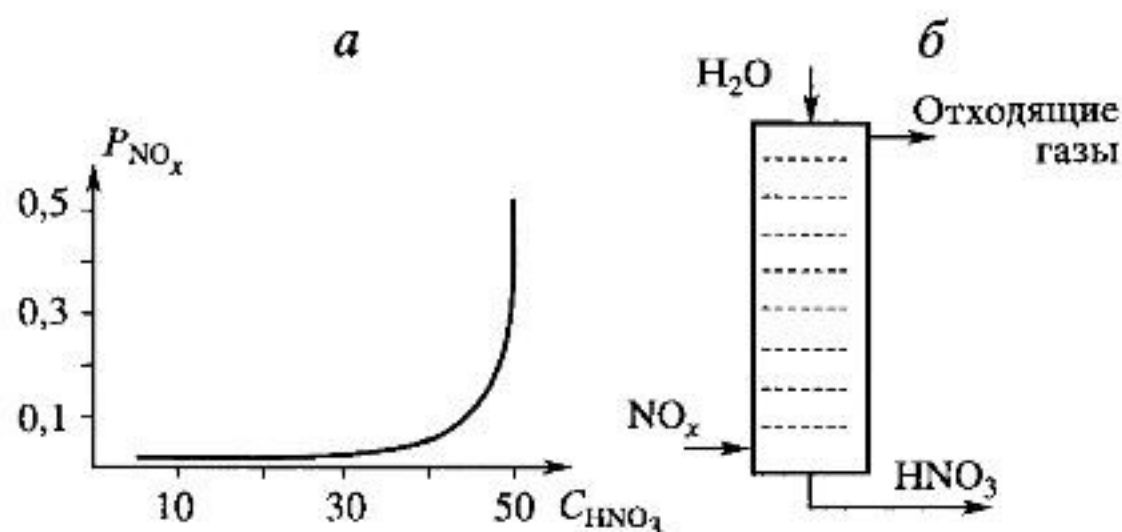


Рис. 5.31. Зависимость равновесных парциальных давлений оксидов азота NO_x (P_{NO_x}) над раствором HNO_3 от ее концентрации (C_{HNO_3}) (а) и схема адсорбционной колонны (б)

оксидов азота. Здесь поглощение происходит почти полностью. Такое явление используется во всех сорбционных процессах.

Фракционный рецикл используют при неполном превращении исходных реагентов. В системе разделения, расположенной после реактора, непрореагировавшие реагенты выделяют и возвращают на переработку. Типичный пример, в котором используется фракционный рецикл, — синтез аммиака, в котором после конденсации и сепарации аммиака оставшуюся азотоводородную смесь снова направляют в реактор синтеза (см. рис. 5.5, 5.6). Другой пример: многие процессы нефтехимического синтеза характеризуются образованием большой гаммы продуктов. Последние разделяют в многоколонной системе, а непрореагировавшие компоненты возвращают в систему вместе со свежей смесью. В такой организации процесса при не полном превращении реагентов в реакторе общее превращение исходного компонента в системе будет полным.

Регенерация с рециклом заключается в регенерации вспомогательного материала после его использования с последующим возвращением в процесс. Например, в схеме очистки азотоводородной смеси от CO_2 в производстве аммиака используют поглотитель — моноэтаноламин (МЭА). После абсорбции CO_2 раствором МЭА последний подогревают и направляют в десорбер (рис. 5.32). В нем выделяется CO_2 и регенерированный раствор возвращают на абсорбцию.

В системе ректификации продуктов дегидрирования этилбензола в стирол (рис. 5.33) в колонну отгонки продукта добавляют элементарную серу для предотвращения его полимеризации. Тем не менее, полимеризация частично протекает. Ее продукты вместе с серой накапливаются в кубовых остатках ректификации (КОРС). Сера регенери-

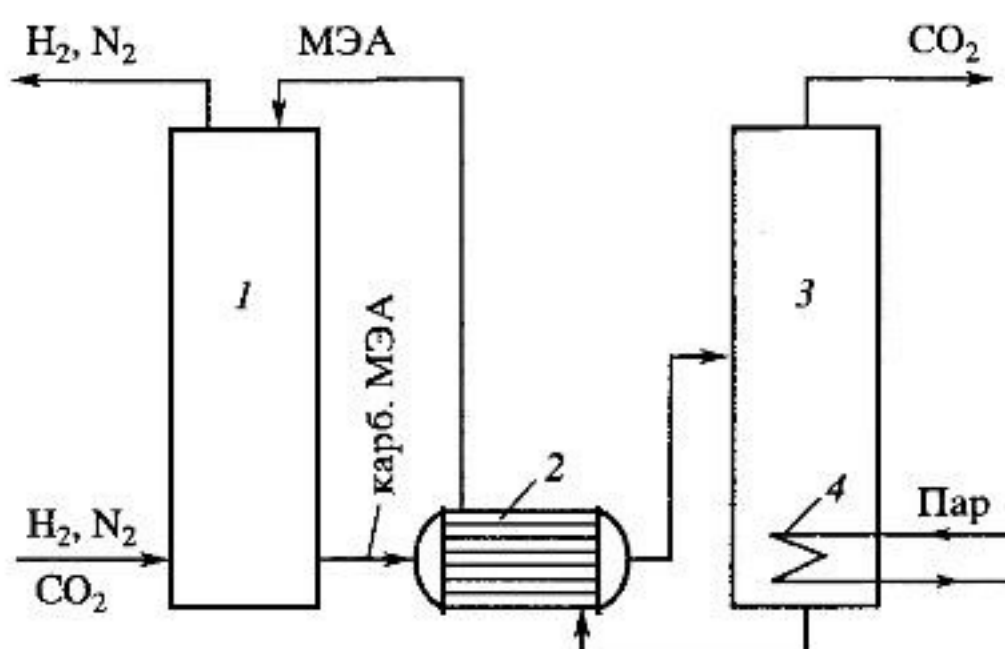


Рис. 5.32. Технологическая схема выделения CO_2 из азотоводородной смеси: 1 – абсорбционная колонна; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – десорбционная колонна; 4 – подогреватель; МЭА – моноэтаноламин; карб. МЭА – карбонизированный моноэтаноламин

руют растворением в углеводородной среде и последующей ее кристаллизацией при охлаждении до 5–10 °С. Из полимерных продуктов термодеструкцией (мономеризацией) при повышенных температурах



Рис. 5.33. Схема производства стирола с регенерацией реагентов: 1 – ректификация; 2 – растворение кубовых остатков ректификации (КУРС) в этилбензоле; 3 – охлаждение и кристаллизация серы; 4 – фильтрация серы; 5 – мономеризация КУРС

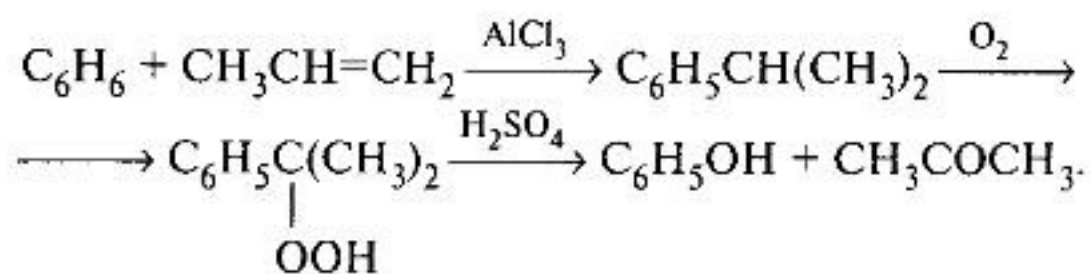
(400–450 °С) стирол регенерируют. Регенерация серы и стирола в таком процессе достигает 90–95%.

Утилизация отходов позволяет получить дополнительные полезные продукты из побочных продуктов реакции, практически всегда образуемых вместе с целевым продуктом, а также из непрореагировавших исходных веществ и из примесей, имеющих в сырье.

В производстве аммиака воздух используют как источник азота. Вместе с ним в азотоводородную смесь попадает содержащийся в воздухе аргон. На стадии синтеза аммиака осуществляется фракционный рецикл азотоводородной смеси (см. рис. 5.5, 5.6). Аргон не выводится с аммиаком и накапливается в циркулирующем потоке. Чтобы избежать его значительного накопления, приходится часть потока выводить (отдувка). Выделяя аргон из отходящего газа, в котором концентрация значительно выше, чем в воздухе, получают дополнительный ценный продукт.

В производстве экстракционной фосфорной кислоты скапливается много отходов от минеральных составляющих апатита в виде CaSO_4 , называемого фосфогипсом. Чаще его складывают в отвалы, занимающие большое пространство (на образование 1 т продукта расходуется более 2,5 т апатита). В отличие от природного, фосфогипс несколько загрязнен и имеет другую кристаллическую структуру. Перекристаллизация и отпарка этого отхода производства фосфорной кислоты позволяет получать разнообразные строительные материалы, а почти весь апатит превращается в полезные продукты (вместо 38% без переработки фосфогипса).

Производство фенола и ацетона кумольным методом включает последовательные стадии синтеза изопропилбензола, гидропероксида изопропилбензола и кислотного разложения последнего на фенол и ацетон:



Эти превращения сопровождаются значительным образованием фенольной смолы (отхода производства) в количестве 100–200 кг на 1 т фенола. Большинство ценных компонентов, содержащихся в фенольной смоле, можно переработать в дополнительные товарные продукты или использовать в основном технологическом процессе:



Утилизация фенольной смолы позволяет извлечь до 85% ценных химических продуктов. В этой схеме присутствует также фракционный рецикл по изопропилбензолу.

Альтернативное сырье. Использование невозобновимого сырья заставляет не только искать способы более полного использования, но и его замену другими видами сырья, поэтому одним из направлений расширения сырьевых источников является использование отходов других производств, а другим — поиск альтернативных источников первичного сырья.

Получение сырья для нефтехимической промышленности в основном базируется на двух самых распространенных процессах нефтепереработки — термическом пиролизе (этилен и другие низшие олефины) и каталитическом риформинге (бензол и другие ароматические углеводороды). Нефтепереработка обеспечивает выработку также и других важных продуктов, таких, как моторные топлива (бензин, дизельное топливо и другие). Относительная ограниченность запасов нефти при высоких объемах ее добычи, ухудшении качества нефти вновь открываемых месторождений и, как следствие, значительный рост затрат на их разработку обуславливают изменение структуры и диверсификацию сырья для получения моторных топлив и продуктов органического синтеза. В этом отношении большую перспективу представляет уголь.

Уголь является наиболее распространенным углеродсодержащим полезным ископаемым. Интерес к нему как альтернативному нефти источнику сырья за последние годы возродился. Известны методы превращения угля в жидкие углеводороды и топливо. Наибольшее значение приобрели гидрогенизация угля и его газификация до СО и

H_2 (производство синтез-газа) с последующим каталитическим синтезом углеводородов.

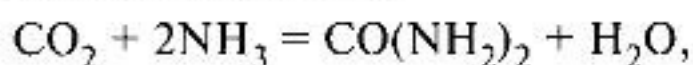
Существуют два основных направления переработки синтез-газа. Первое – превращение синтез-газа в этилен и другие углеводороды, которые, в свою очередь, могут быть переработаны в промышленно важные химические продукты. Второе направление – прямое превращение синтез-газа или метанола, полученного из синтез-газа, в целевые продукты органического синтеза.

Моторные топлива и сырье для органического синтеза могут быть получены также из битуминозных нефтей, сланцев и природного газа.

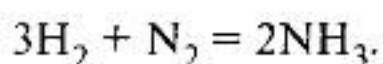
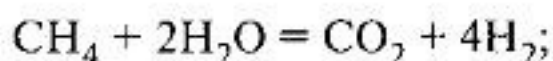
5.6.3. Комбинированные и сбалансированные химико-технологические процессы, комплексное использование сырья

Комбинированное производство (химико-технологическая система) представляет собой взаимосвязанные технологические процессы для производства одного или нескольких продуктов.

Характерным примером такой ХТС является совместное производство карбамида $CO(NH_2)_2$ и аммиака NH_3 . Первый продукт получают взаимодействием NH_3 с CO_2 :



причем оба исходных вещества образуются в аммиачном производстве согласно его химической схеме:



Из 1 моля CH_4 образуется 1 моль CO_2 и $8/3$ моля NH_3 . На образование 1 моля карбамида расходуется 1 моль CO_2 и 2 моля NH_3 (из $2^{2/3}$ молей, получаемых в аммиачном производстве).

Таким образом, из 1 моля CH_4 можно получить 1 моль карбамида и $2/3$ моля аммиака. Оба технологических процесса связаны не только линиями передачи CO_2 и NH_3 , но и другими вспомогательными связями, материальными и энергетическими. Понятно, что можно организовать и две отдельные ХТС, продукты одной из которых будут являться сырьем для другой. Отсюда вытекает условность грани между комбинированным производством и последовательностью отдельных производств.

Комбинированные производства можно классифицировать на два типа. Первый, подобный описанному выше, представляет взаимо-

связанные между собой ХТС для производства двух и более продуктов. Второй тип образован комбинированием различных взаимосвязанных химико-технологических процессов, или ХТС, производящих один продукт. Пример — производство хлорвинила, исходным сырьем в котором является этилен, получаемый пиролизом нефти, а основным процессом — хлорирование этилена. Можно предложить два способа комбинирования производств. Один вариант: разделить этилен на два потока и один из них хлорировать, а выделяющийся при этом хлористый водород направить на окислительное гидрохлорирование этилена до хлорвинила (рис. 5.34, *а*). Другой вариант основан на изменении условий пиролиза, при которых можно получить в равных количествах этилен и ацетилен. Этилен хлорируют до хлорвинила, а выделяющийся HCl направляют на гидрохлорирование ацетилена, также приводящее к получению хлорвинила (рис. 5.34, *б*). В обоих вариантах почти вдвое сокращается расход одного из компонентов — хлора. При таком комбинировании взаимосвязанных между собой различных химико-технологических процессах получают один и тот же продукт.

Особенностью данных систем является необходимость балансировки процессов по исходным и промежуточным веществам для обеспечения полного использования сырья. В первом случае (см. рис. 5.34, *а*) процесс необходимо балансировать по хлору, чтобы при окислительном хлорировании этилена потреблялось столько HCl , сколько его об-

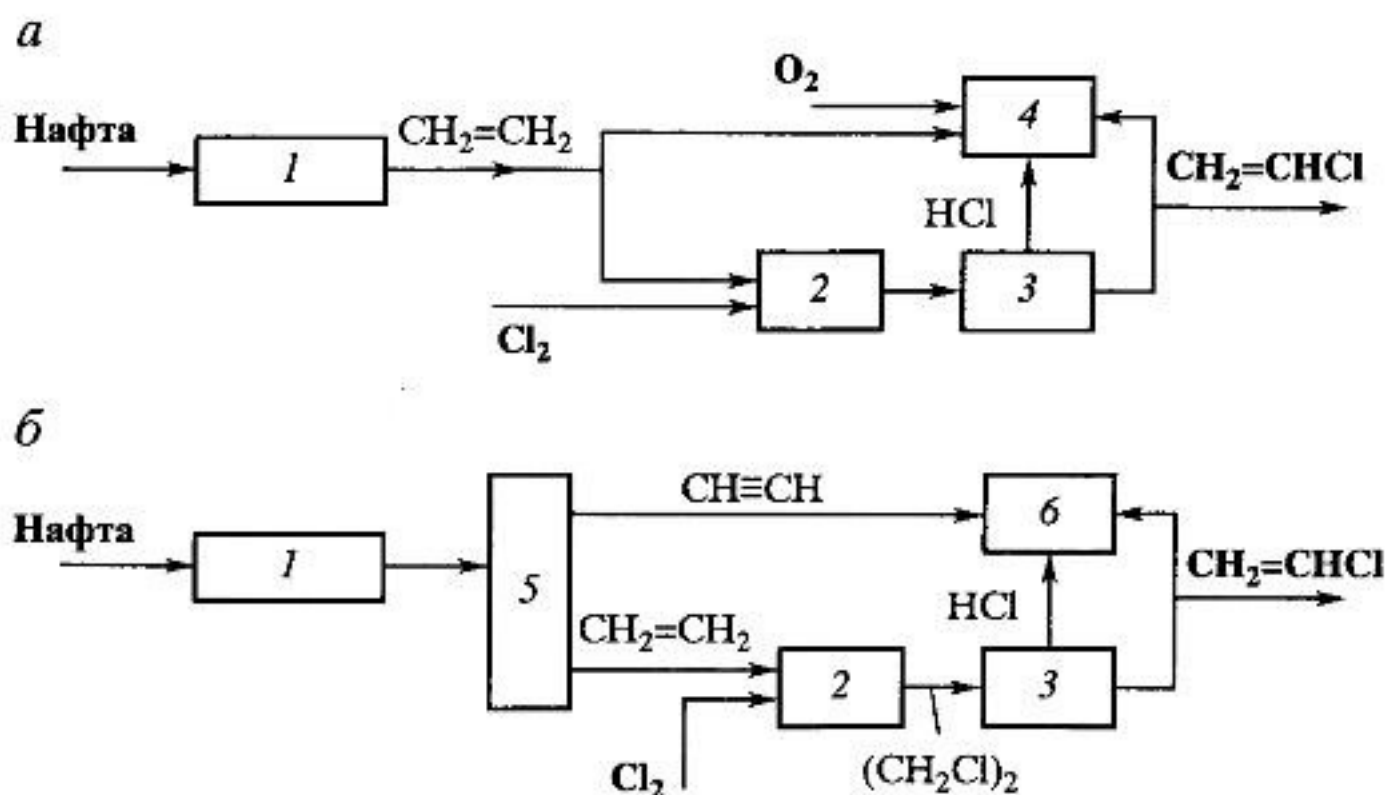


Рис. 5.34. Схема получения хлорвинила в комбинированных производствах двух типов:

1 — пиролиз; 2 — хлорирование этилена; 3 — пиролиз дихлорэтана; 4 — окислительное гидрохлорирование этилена; 5 — разделение; 6 — гидрохлорирование ацетилена

разуется при прямом хлорировании этилена. Во втором случае (см. рис. 5.34, б) нужно балансировать и по хлору, и по соотношению этилен:ацетилен при пиролизе нефти. Организованный таким образом процесс также называют *сбалансированным химико-технологическим процессом*.

Более высоким уровнем комбинирования производств было бы *замкнутое производство*, в котором из поступающего сырья выходили бы только полезные, потребляемые продукты и полупродукты для других производств. При этом вспомогательные материалы и образующиеся отходы химико-технологического процесса полностью используются для обеспечения процесса. Однако, производств, полностью отвечающих определению замкнутых, сейчас практически нет.

Как правило, основные источники природного сырья кроме необходимого компонента содержат и другие ценные вещества. К примеру, в железной руде часто присутствуют медь, титан, ванадий, кобальт, цинк, фосфор, сера, свинец и другие редкие элементы. В полиметаллических рудах содержится более 50 ценных элементов, в том числе: олово, медь, кобальт, вольфрам, молибден, серебро, золото, металлы платиновой группы. Часто сопутствующие элементы обладают большей ценностью, чем основные, ради которых организовано производство. В природном газе находятся азот, гелий, сера, а в составе газового конденсата — гомологи метана. В нефтях содержатся различные соединения серы и им сопутствуют попутные газы, в состав которых входят ценные углеводороды, а также пластовые воды с содержанием йода, брома и бора. Полное использование вещественного потенциала сырья выходит за рамки одной ХТС и становится возможным только при *комплексной переработке сырьевых ресурсов*, обеспечиваемой многими отраслями промышленности.

5.6.4. Концепция полного использования энергетических ресурсов

Концепция полного использования энергетических ресурсов направлена на минимизацию затрат на энергетические и тепловые ресурсы, максимально возможное их использование в процессе.

Регенерация теплоты и энергии. В ряде случаев для проведения процесса необходимо нагреть поток, а после — охладить. Это можно сделать рационально: нагреть входящий поток теплотой выходящего. Такая схема была представлена на рис. 5.2 (8) в виде циркуляционной. Наиболее результативным будет достижение такого решения в случае протекания экзотермической реакции. Подобные схемы регенерации

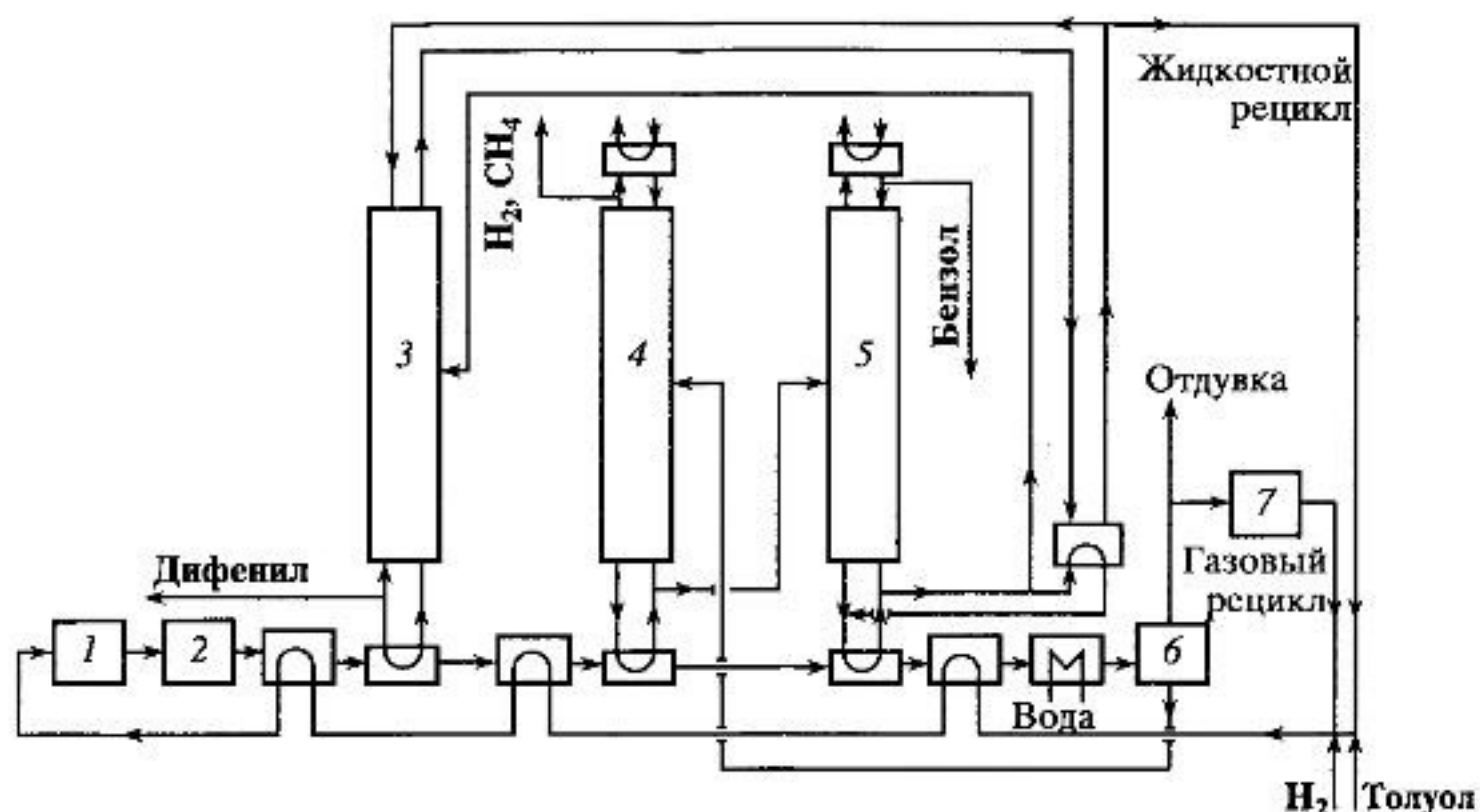


Рис. 5.35. Химико-технологическая система гидродеалкилирования толуола с максимальной регенерацией теплоты:

1 – печь; 2 – реактор; 3 – толуольная колонна; 4 – стабилизирующая колонна; 5 – бензольная колонна; 6 – разделитель фаз; 7 – компрессор

теплоты широко распространены в промышленности. На рис. 5.35 представлена схема гидродеалкилирования толуола с максимальной регенерацией теплоты. Выходящие из реактора горячие газы используются в кипятильниках колонн разделения и предварительного подогрева реакционной смеси.

Регенерированная в виде пара в котле-утилизаторе теплота может быть затем использована как энергоноситель для привода паровых турбин этого же производства (рис. 5.36, а) или как теплоноситель в технологических целях в этом же производстве.

Регенерацию энергии осуществляют в процессах под давлением. Исходный газ сжимается в компрессоре и направляется в технологические аппараты. Оставшийся сжатый газ направляется в турбину, находящуюся на одном валу с компрессором (рис. 5.36, б). При этом расходы на энергию для привода компрессора будут значительно уменьшены.

Утилизация теплоты и энергии заключается в использовании теплоты (энергии) потока для выработки тепловых (пар, горячая вода), электрических и других энергетических ресурсов, используемых не в самом производстве. Большая часть энергии химического производства, используемая для обеспечения химико-технологического процесса, остается в виде энергии технологических потоков (остальная часть потребляется на осуществление эндотермических процессов, и теряется

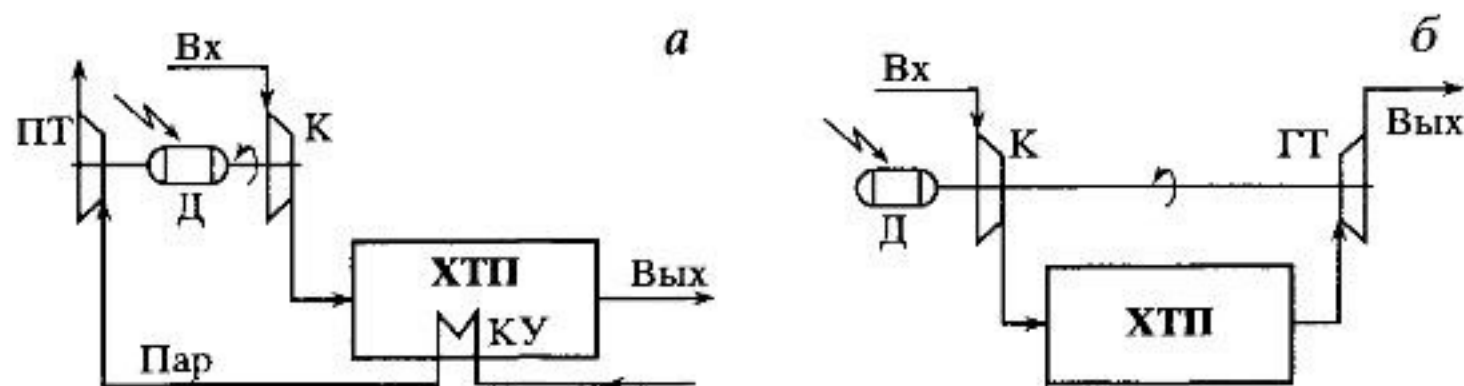


Рис. 5.36. Схемы регенерации теплоты (а) и энергии (б) с дополнительным приводом компрессора от газовой и паровой турбин соответственно:

К – компрессор; Д – основной электрический привод; ГТ и ПТ – газовая и паровая турбины; КУ – котел-утилизатор; ХТП – химико-технологический процесс

в окружающую среду). С другой стороны, в ходе протекания экзотермических процессов (реакций) энергия может также выделяться. Таким образом, оставшуюся и выработанную энергию можно использовать, получая, например, пар в котлах-утилизаторах (рис. 5.37, а), а энергию давления используя для привода электрогенератора (рис. 5.37, б). Такие потоки, обладающие определенной энергией, являются «вторичными энергетическими ресурсами». Они играют значительную роль в промышленном производстве.

Альтернативные источники энергии. Помимо традиционно используемых источников энергии (пар, горячие теплоносители, электроэнергия), вырабатываемых при потреблении топливных ресурсов, в последнее время перспективу развития получают легко возобновляемые и более дешевые источники, такие, как, например, теплота атомных котлов (несмотря на современную тенденцию к радиофобии), солнечная энергия и др. Конечно, их применение очень специфично, но в ряде случаев это может реально привести к уменьшению расхода более дефицитных или дорогих топливных ресурсов.

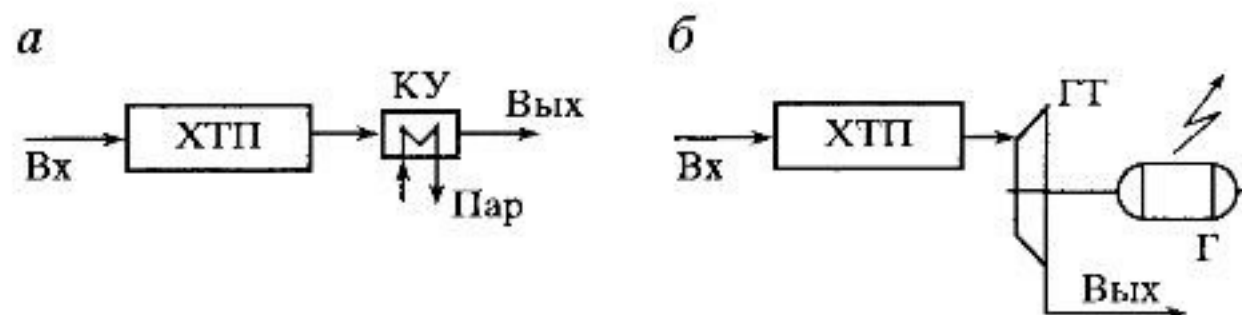
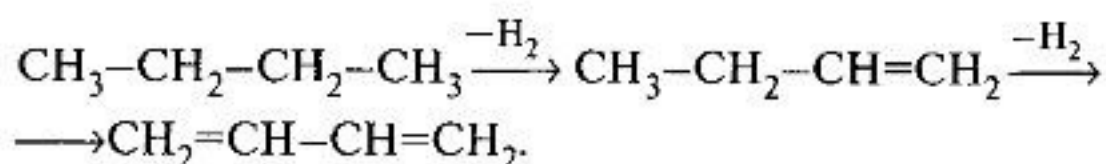


Рис. 5.37. Схемы утилизации:

а – теплоты потока с выработкой энергетического пара; б – энергии давления с выработкой энергии в генераторе Г (обозначения те же, что и на рис. 5.36)

Замена химической схемы получения продукта при переходе к процессу с меньшим числом стадий, как правило, сокращает число циклов нагрева и охлаждения потоков и уменьшает затраты на преодоление гидравлического сопротивления. Это можно проследить на примере производства 1,3-бутадиена (дивинила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). В сложившейся технологии получения этого мономера превалирует способ двухстадийного дегидрирования бутана:



На обеих стадиях процесса (получение бутилена и дивинила) протекают эндотермические, каталитические реакции дегидрирования, сопровождающиеся увеличением объема при повышенных температурах (550–600 °С) и давлении, близком к атмосферному или в вакууме. Схема двухстадийного получения 1,3-бутадиена приведена на рис. 5.38, а. Этот метод отличается сравнительно высоким выходом целевого мономера (65%), но имеет ряд недостатков, к которым относятся необходимость разделения газовых смесей после каждой ступени, повышенные капитальные вложения и энергетические затраты.

В промышленности реализована альтернативная схема синтеза 1,3-бутадиена одностадийным дегидрированием *n*-бутана. При одностадийном процессе указанные реакции одновременно протекают на катализаторе, который довольно быстро дезактивируется откладываемыми на его поверхности углистыми отложениями. Активация (регенерация) катализатора возможна путем выжигания отложений. Дегидрирование осуществляют под вакуумом (0,05–0,06 МПа) при температуре 580–600 °С в адиабатических реакторах регенеративного типа, в которых циклы дегидрирования и регенерации катализатора чередуются. Соответственно, дегидрирование проходит последовательно в разных реакторах. Схема процесса показана на рис. 5.38, б. Рабочий цикл катализатора короткий (несколько минут). Теплота, выделяемая при регенерации катализатора, аккумулируется в нем и используется в цикле дегидрирования. Это экономит теплоту при выходе на рабочий цикл и его поддержание. Условием эффективной работы реакторов подобного типа является сбалансированность теплот реакции и регенерации. В зависимости от мощности производства число циклически работающих реакторов в установке составляет 5–8 аппаратов. Более короткая технологическая схема и сбалансированность теплот отдельных стадий процесса значительно сокращает затраты теплоты и энергии.

Другой пример. Винилхлорид получают в две стадии — оксихлорированием этилена и последующим дегидрохлорированием образу-

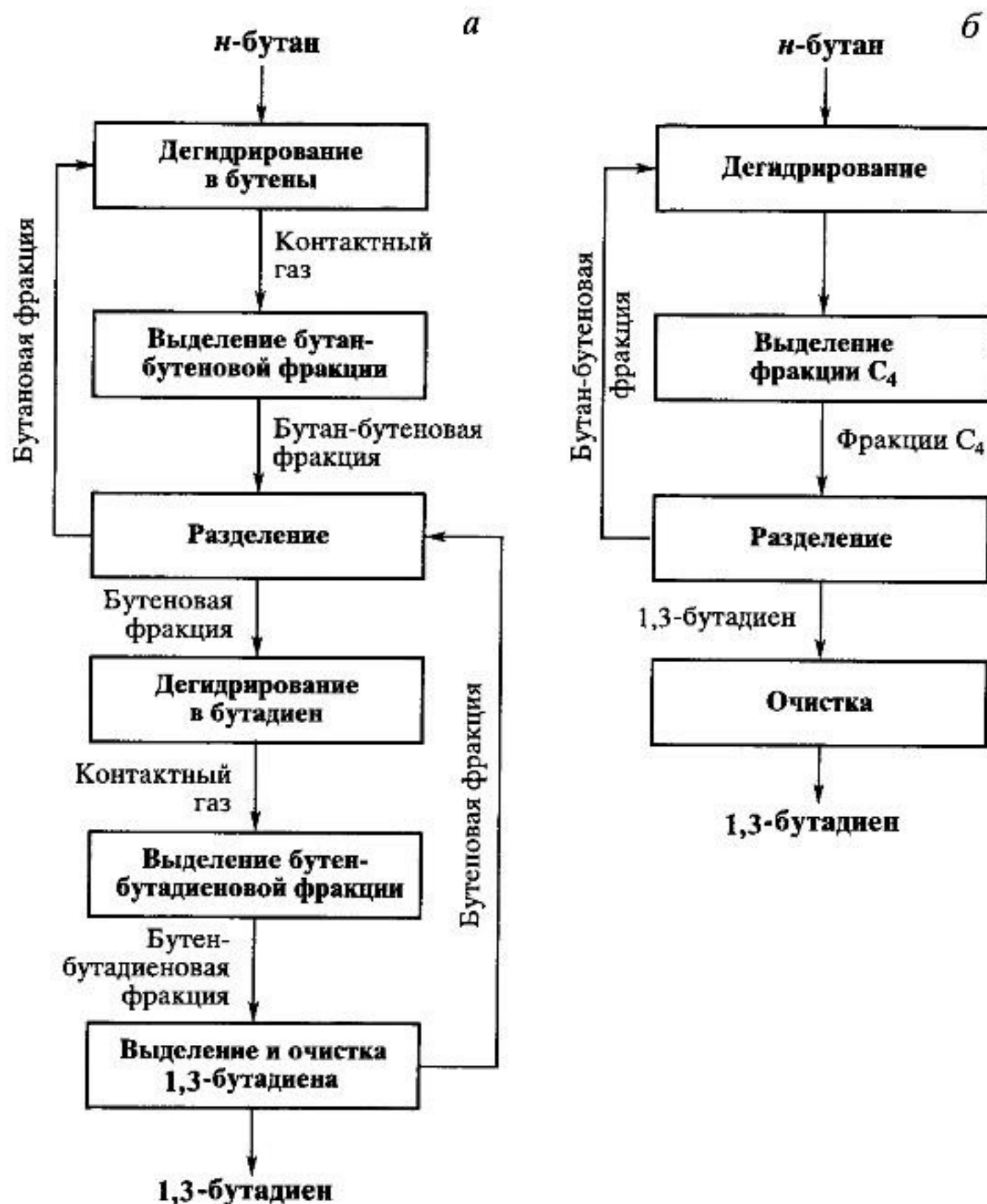
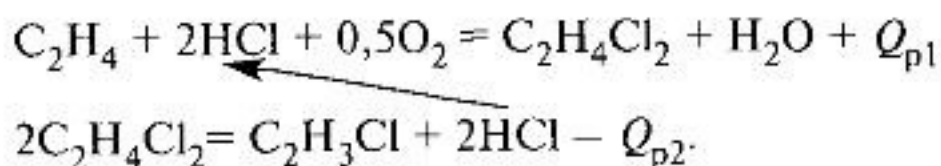


Рис. 5.38. Схемы двухстадийного (а) и одностадийного (б) дегидрирования *n*-бутана в дивинил (1,3-бутадиен)

щегося дихлорэтана. Первая реакция — экзотермическая, вторая — эндотермическая. Подбором бифункционального катализатора удалось провести оба процесса в одном реакторе по схеме:



Очевидна экономия энергии. Кроме того, выделяющийся хлористый водород полностью связывается в реакции оксихлорирования (сбалансированный по хлору процесс).

5.6.5. Вторичные энергетические ресурсы

В разделе 2.5 вторичные энергетические ресурсы представлены как один из источников энергии.

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) — энергетический потенциал продукции, отходов, дополнительных и промежуточных продуктов, который образуется в технологических агрегатах и не используется в этом же производстве, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других производств.

Вторичные энергетические ресурсы не уменьшают потребление энергии (теплоты) в самом производстве, однако экономия достигается в других энергопотребляющих установках.

В зависимости от вида запасенной потоком энергии выделяют следующие виды (группы) ВЭР:

Горючие (топливные) ВЭР — топливные вторичные продукты и отходы, получаемые в технологическом процессе, которые как правило, содержат H_2 , CO и другие горючие компоненты. Примерами производств химической промышленности могут служить производства аммиака и метанола (продувочные газы содержат 70–85% H_2), производства термического фосфора (с отходящими газами с 80–85% CO), многие производства в нефтепереработке и нефтехимии (отходящие газы содержат углеводороды, H_2).

Тепловые ВЭР — теплота отходящих газов, рабочих тел систем охлаждения, отработанного пара и горячей воды, а также теплота попутно вырабатываемого пара и нагреваемой воды (например, в котлах-утилизаторах и экономайзерах).

ВЭР избыточного давления, или силовые, — газы и жидкости, покидающие технологические агрегаты и обладающие потенциальной энергией (под давлением).

Количество ВЭР, выделяющихся в процессе функционирования химических производств так велико, что их надо использовать, несмотря на сложность, обусловленную их низким энергетическим потенциалом.

Горючие ВЭР применяют как котельно-печное топливо, добавляемое к основному. Основные трудности возникают из-за наличия при-

месей, которые могут загрязнять окружающую среду, корродировать котельную аппаратуру, осаждаться на поверхности водонагревательных труб. Так, отходящие газы производства термического фосфора содержат опасные для окружающей среды соединения, которые могут попасть в атмосферу, а наличие влаги приводит к образованию фосфорной кислоты и, как следствие, коррозионной среды, что недопустимо для котельного и печного оборудования.

Тепловые ВЭР используют для получения непосредственно теплоты, передавая ее соответствующим теплоносителям (подогревают потоки, вырабатывают пар). В зависимости от температуры их подразделяют на высоко- и низкопотенциальные.

Высокопотенциальные тепловые ВЭР с температурой выше 120 °С применяют для выработки пара в котлах-утилизаторах.

Низкопотенциальные тепловые ВЭР с температурой 50–120 °С используют в основном для работы энергетических установок (подогрев воды для котельных установок). Здесь основная трудность — большие капитальные затраты из-за малой движущей силы для передачи теплоты и загрязнения аппаратуры примесями отходящих потоков. Эффективным использованием низкопотенциальных тепловых ВЭР является получение искусственного холода в абсорбционных холодильных машинах.

Силовые ВЭР избыточного давления используют в турбинах для привода рабочих машин и для выработки электроэнергии.

Количественно потенциал ВЭР характеризуют *удельным q и общим $Q_{\text{вых}}$ выходами ВЭР*:

удельный выход горючих ВЭР

$$q_{\text{г}} = mQ_{\text{гор}};$$

удельный выход тепловых ВЭР

$$q_{\text{т}} = m(c_{p1}T_1 - c_{p2}T_2) = m\Delta H;$$

удельный выход ВЭР избыточного давления

$$q_{\text{д}} = mA;$$

общий объем выхода ВЭР

$$Q_{\text{вых}} = qG \text{ или } Q_{\text{вых}} = q_{\text{час}}t,$$

где q — удельный выход ВЭР на единицу продукции; m — удельное количество энергоносителя (твердого, жидкого или газообразного) на единицу продукции или за единицу времени (на пример, за 1 час, тогда $q_{\text{час}}$) работы установки — источника ВЭР; $Q_{\text{гор}}$ — теплота сгорания горючих ВЭР; T_1, c_{p1} — температура и теплоемкость энергоносителя на выходе из элемента (источника ВЭР) соответственно; T_2, c_{p2} — темпе-

ратура и теплоемкость энергоносителя при поступлении его в следующий технологический элемент ХТС соответственно; ΔH – изменение энтальпии энергоносителя между технологическими элементами ХТС; A – работа изоэнтропного расширения за рассматриваемый период; $Q_{\text{вых}}$ – общий объем выхода ВЭР за рассматриваемый период (час, месяц, год и т.д.); G – выход основной продукции или расход сырья, топлива за рассматриваемый период; t – время работы установки.

Для газообразных энергоносителей

$$A = H_1 - H_2,$$

где H_1 , H_2 – энтальпия газа перед расширением при давлении P_1 и температуре T_1 и в конце изоэнтропного расширения до давления P_2 и T_2 соответственно.

Температура T_2 в конце изоэнтропного расширения

$$T_2 = T_1 (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

где γ – средний показатель изоэнтропы в интервале температур между T_1 и T_2 , определяемый по истинным теплоемкостям газа.

Работа изоэнтропного расширения для жидкостей

$$A = (P_1 - P_2)/\rho,$$

где P_1 , P_2 – давления жидкого энергоносителя, соответственно, на входе в элемент ХТС и на выходе из него; ρ – плотность жидкости.

Определение выхода ВЭР на единицу товарной продукции или единицу перерабатываемого сырья проводится с целью оценки эффективности решений по использованию вторичных энергоресурсов.

5.6.6. Энерготехнологическая система

Количество энергии, которое необходимо подвести на разных стадиях химико-технологического процесса, определяется его режимом. Эти затраты можно уменьшить путем регенерации энергии между стадиями процесса и использования потенциала потоков в самом процессе. Но компенсировать полностью затраты энергии не всегда удастся. Причин несколько.

Часть энергии необратимо теряется из-за термодинамической необратимости почти всех протекающих процессов, в этом случае диссипация энергии неизбежна. Например, необратимы затраты на преодоление гидравлического сопротивления потоков в аппаратах и трубопроводах. Несмотря на то что в систему подводится высокопотенциальная энергия, в технологическом процессе образуется много низкопотенциальных потоков (см. эксергетический анализ в разд. 5.5.4). Часть теплоты (энергии) неизбежно теряется с общими тепловыми потерями, к ко-

торым относятся испарение как средство поддержания температурного режима (например, в градирнях и подобных системах), вывод неиспользуемых тепловых потоков, естественные тепловые потери через изоляцию. Компенсировать их потери полностью не удастся, даже если использовать энергетический (тепловой) потенциал оставшихся потоков, и дополнительное энергопотребление неизбежно.

Недостающую энергию можно вырабатывать в технологической системе, с помощью потребления топлива. Для этого в систему необходимо включить энергетический узел.

Химико-технологическая система, включающая энергетический узел, потребляющий топливо и вырабатывающий энергию для компенсации необратимых потерь с целью поддержания технологического режима и обеспечения функционирования ХТС, называется *энерготехнологической системой*.

Данная система не потребляет энергию извне, энергетически она автономна. Энергетический узел, вырабатывающий недостающую энергию из подводимого топлива, является подсистемой ХТС. Приведем два классических примера энерготехнологической системы.

1. Один из сырьевых компонентов современного производства азотной кислоты, воздух, под давлением сжимается в компрессоре и направляется в технологические аппараты. После всех стадий превращений от него остается практически только азот с остатками кислорода как отходящий газ, давление которого становится меньше. Потенциал этого отходящего газа является не достаточным, чтобы полностью компенсировать затраты на сжатие исходного воздуха, хотя для частичного возмещения затрат его можно использовать (см. рис. 5.36, б). Увеличить энергию отходящего газа как рабочего тела турбины можно путем увеличения его температуры. Для этого в линию отходящего газа подается топливо — природный газ, который сжигает его. Это и есть энергетический узел (рис. 5.39). Но в его функции входит не

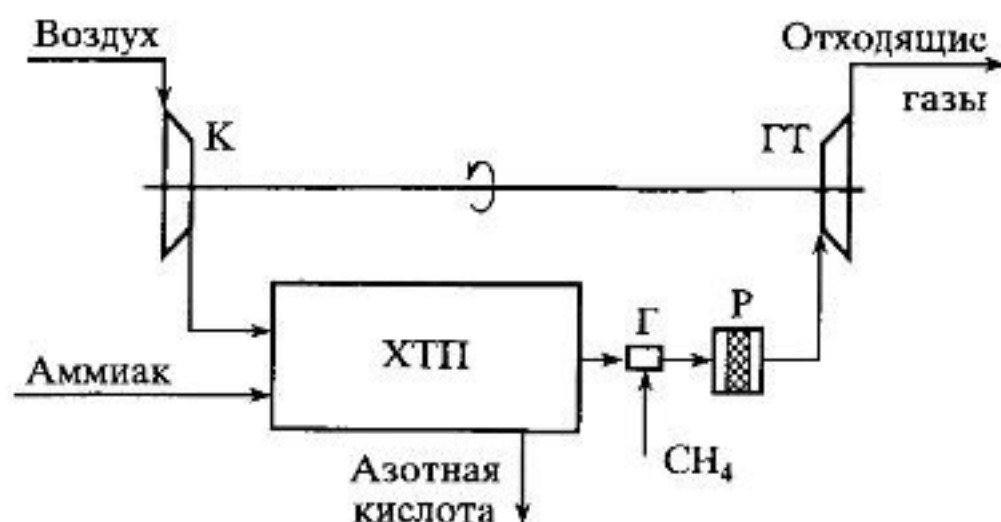


Рис. 5.39. Энерготехнологическая система в производстве азотной кислоты:

Р — реактор очистки (остальные обозначения те же, что и на рис. 5.36)

только энергетическое, но и технологическое обеспечение: для очистки газа от остатков оксидов азота требуется небольшой подогрев. Используя небольшой избыток метана, в отходящем газе создают восстановительную атмосферу, и на катализаторе в реакторе очистки оксиды азота восстанавливаются до азота, потенциал же горячего газа после прохождения реактора очистки достаточен для привода компрессора воздуха с помощью газовой турбины. После турбины очищенный газ может быть направлен непосредственно в выхлопную трубу.

2. Другой пример — энерготехнологическая схема в производстве аммиака, схематично изображенная на рис. 5.40. Для сжатия и циркуляции на стадии синтеза азотоводородной смеси используют мощный турбокомпрессор, требующий скоростного привода — паровую турбину. Обычно пар высоких параметров получают на ТЭЦ, и производство аммиака становится сильно зависимым от нее. Избежать этого можно в энерготехнологической системе. После выхода из трубчатой печи конверсии метана дымовые газы имеют температуру более 950°C , что можно использовать для выработки пара высоких параметров, но их потенциала не хватает для привода паровой турбины. Недостаток восполняют сжиганием дополнительного количества топлива в дымовом газоходе, установленном после трубчатой печи, т.е. дополняют технологическую схему установкой энергетического узла. Теплоту технологического газа также используют после второй, паро-воздушной конверсии метана. Теплота технологического газа, дымовых газов и дополнительной горелки как энергетического узла достаточна, чтобы отказаться от потребления энергии извне. Потребляя топливо, производство аммиака становится автономным по энергии.

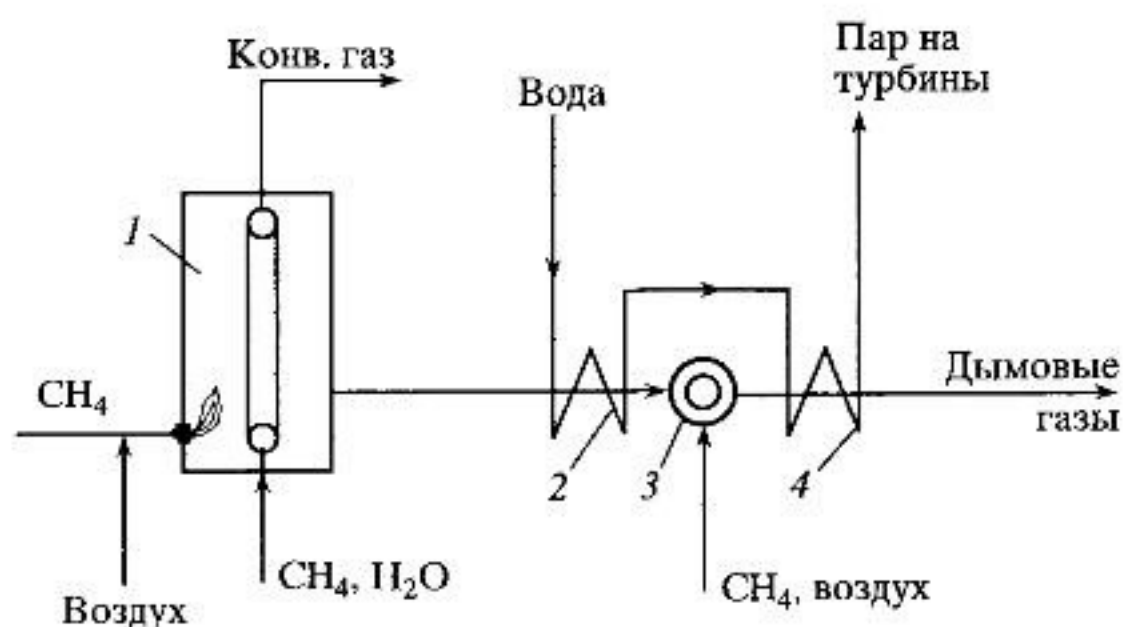


Рис. 5.40. Энерготехнологическая схема производства аммиака:

1 — трубчатая печь конверсии метана; 2 — котел-утилизатор; 3 — горелка; 4 — пароперегреватель

5.6.7. Концепция минимизации отходов

Названная концепция направлена на защиту окружающей среды и связана с экологической обстановкой региона, где расположено производство, и с санитарно-гигиеническими условиями для обслуживающего персонала. Основные приемы по реализации данной концепции, в первую очередь, связаны с улучшением использования сырьевых и энергетических ресурсов, а также включают специальные решения.

Полное использование сырьевых и материальных ресурсов и полное использование энергетических ресурсов. Возможные приемы были рассмотрены ранее.

Санитарная очистка и обезвреживание выбросов предполагают установку подсистем ХТС, цель которых заключается в удалении вредных (токсичных) примесей из выводимых из производства потоков (санитарная очистка) или их переводе в нетоксичное состояние (обезвреживание). В этих случаях содержание примесей должно быть меньше допустимой нормы по их вредному воздействию на окружающую среду, лишь в этом случае такие отходы можно сбрасывать. Системы санитарной очистки и обезвреживания могут представлять собой самостоятельные участки производства и подразделения предприятия, куда направляются отходы из других мест производств.

Уменьшение и замена вспомогательных потоков. Данный пример можно объяснить на следующем примере. Для охлаждения потоков до температуры окружающей среды используют водяные холодильники. Из-за наличия растворенных солей и кислорода воздуха в воде они подвержены коррозии, что может привести к возникновению аварийных ситуаций. Кроме того, для этого охлаждающего агента требуется сложная система очистки и отвода от нее теплоты, так как утилизировать теплоту чуть теплой воды нерационально. Замена водяных холодильников на воздушные значительно упрощает систему охлаждения и тем самым уменьшает вредные выбросы.

Замкнутый водооборот. Вода в довольно большом количестве используется как вспомогательный материал в химических производствах. Проходя через технологическую аппаратуру, трубопроводы, она загрязняется и требует дорогостоящей очистки. Организация замкнутого водооборота позволяет избежать образования одного из отходов — загрязненной воды. Хотя водооборот — один из примеров регенерации вспомогательного материала с рециклом (см. разд. 5.6.2), он здесь выделен из-за большой ценности воды для жизнеобеспечения.

Повышение надежности оборудования и элементов ХТС помогает исключить потери в виде утечек и выбросов любых компонентов. Основные источники такого рода потерь и плохо контролируемых отходов:

- разрушение конструктивных элементов оборудования из-за силовых воздействий (давление, трение, весовые нагрузки, воздействие внешней среды);
- коррозионное разрушение элементов оборудования;
- нарушение целостности стыковочных деталей как неподвижных (фланцы, разъемы), так и подвижных (сальники).

Мероприятия по их предотвращению:

- использование совершенных конструкций;
- подбор соответствующих конструкционных материалов, устойчивых к имеющимся воздействиям (механическим, химическим);
- технологическая дисциплина ведения процесса;
- регулярный профилактический осмотр (диагностика) состояния оборудования и его ремонт;
- прогнозирование возможных нарушений на основе диагностики состояния и теории надежности систем.

Безотходное и малоотходное производства. Безусловно, идеальным решением концепции минимизации отходов было бы создание безотходного производства. Этот термин обосновался в популярной литературе как «производство без отходов», но, как было показано выше, последнее противоречит второму закону термодинамики: в необратимых процессах всегда имеет место диссипация энергии. Практически же и другие потери неизбежны. Корректны следующие определения.

Безотходная технология — способ производства продукции, при котором сырье, материалы, энергия используется наиболее рационально и комплексно, и любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормальное функционирование.

Малоотходным производством считается такое, при котором вредное воздействие на окружающую среду не превышает уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами.

Надо заметить, что производство воздействует на окружающую среду не только выбросами, но и своим присутствием. Для его строительства отчуждается территория и уже этим нарушается состояние окружающей среды. Вместе с производством создается инфраструктура — жилые комплексы, транспортные дороги и т.п. Если это возмущение на окружающую среду мало, т.е. не имеет заметного распространения за пределами территории, то такое производство можно считать безотходным или малоотходным (четкую количественную границу между предприятиями того или иного вида провести, конечно, трудно и она условна). Взаимодействием производства и окружающей среды занимается раздел науки «экология» — «промышленная экология».

5.6.8. Концепция эффективного использования оборудования

Концепция направлена на минимизацию капитальных затрат на технологическое оборудование путем создания условий протекания в нем процессов с максимально возможной интенсивностью.

Выбор процесса более интенсивного, протекающего с большей скоростью. Одним из наиболее ярких примеров такого выбора является переход от алюмосиликатного катализатора гидрокрекинга углеводородов на цеолитный, что явилось причиной увеличения скорости процесса более чем в 300 раз! Вместо процесса, осуществляемого в реакторе большого объема с псевдоожиженным слоем, был организован процесс с режимом вертикального пневмотранспорта катализатора реакционной смесью (процесс в восходящем слое катализатора). Такой реактор представляет собой трубу диаметром 250 мм и высотой несколько десятков метров.

Оптимизация процесса — прием увеличения его интенсивности.

Организация процесса в аппарате. Почти всегда один и тот же процесс возможно провести разными способами: теплообмен и контакт фаз — противотоком или прямотоком, гетерогенно-каталитическую реакцию — в неподвижном или движущемся слое катализатора, разделение жидкостей — ректификацией или дистилляцией и так далее. Переход на цеолитный катализатор гидрокрекинга углеводородов был сделан одновременно с новой организацией процесса во взвешенном слое в виде восходящего потока катализатора. Традиционный пример сокращения затрат на теплообменнике — использование противотока теплоносителей.

Для газожидкостных процессов, скорость которых лимитируется массообменом между фазами, способ их контакта очень важен для выбора оптимизации его процесса. В разделе 4.5.4 были приведены максимальные объемные коэффициенты массообмена β : в барбатажном слое $\beta = 0,2-0,3 \text{ с}^{-1}$, в насадочном аппарате — до $0,6 \text{ с}^{-1}$, в газожидкостном потоке — до $1,2 \text{ с}^{-1}$. Если скорость реакции большая (константа скорости первого порядка более 2 с^{-1}), то реактор с газожидкостным потоком будет более компактным. Если реакция малоинтенсивна, то организация интенсивного массообмена не увеличит интенсивности процесса.

Скорость превращения в процессе «газ—твердое» сильно зависит от размера частиц. Поэтому дробление твердого реагента всегда благоприятным образом будет сказываться на интенсивности его превращения. С другой стороны, мелкие частицы нельзя использовать в неподвижном слое — это вызовет большое сопротивление потоку, спекание и слипание частиц, неоднородность течения газообразных компонентов через слой. Однородные условия протекания процесса создают псевдоожиженный слой. В производстве серной кислоты из колчедана

переход от обжига крупнокускового сырья в полочных печах к обжигу в псевдоожиженном слое позволил увеличить интенсивность превращения в единице объема аппарата в 20 раз.

Организация технологического процесса в подсистеме ХТС. Такой подход основан на одном из свойств ХТС — усовершенствование одного элемента приводит к выигрышу в эффективности процесса в системе в целом. Это особенно наглядно проявляется на замене периодического процесса на непрерывный. Такие обслуживающие подсистемы, как дополнительная аппаратура для накопления исходных компонентов и продуктов, очистка периодических аппаратов, их циклического пуск и остановка в непрерывном процессе не нужны.

Сокращает расходы на аппараты схема регенерации теплоты реакции, показанная на рис. 5.2 (8) и 5.22, замещающая нагрев потока перед реактором и его последующее охлаждение в отдельных теплообменниках.

Однако, в ряде случаев реализация такой схемы требует оснащение системы очень большими теплообменниками, когда разогрев в реакторе и движущая сила в теплообменнике, равная этому разогреву, небольшие. Это характерно для каталитической санитарной очистки газов — в этих процессах концентрация очищаемого компонента мала и может колебаться; теплообменник необходимо рассчитывать на минимальную концентрацию, иначе процесс не будет автотермичен. Поверхность теплообменника, рассчитанная на минимальную концентрацию, будет в 2–3 раза больше, чем в «среднем» режиме. Если включить в систему узел сжигания топлива (рис. 5.41), это внесет дополнительные затраты в систему очистки, но дополнительный нагрев позволит, во-первых, поддерживать постоянную и желаемую разность температур в теплообменнике и, во-вторых, уменьшить затраты на оборудование ХТС в целом.

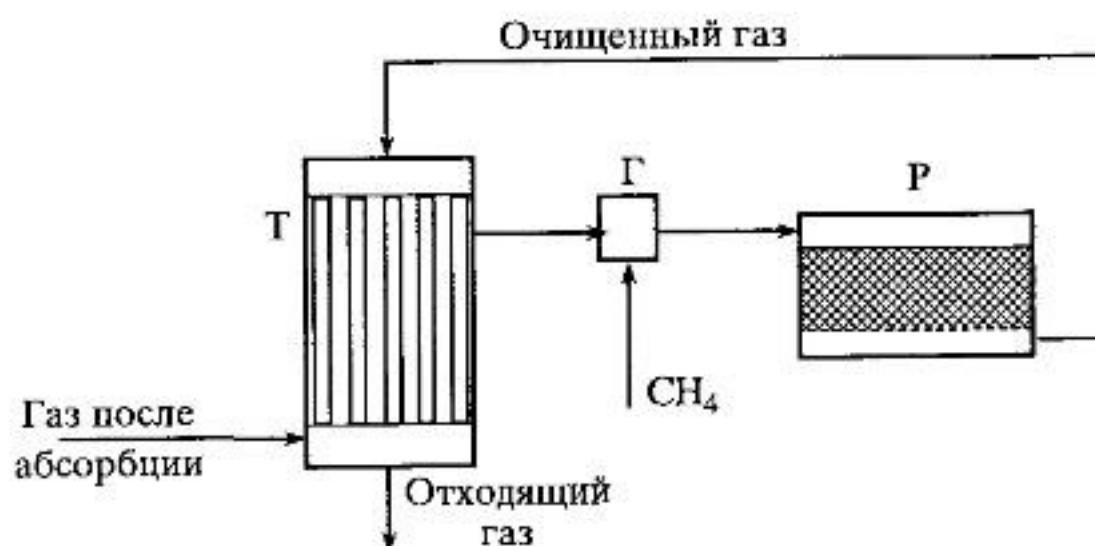


Рис. 5.41. Схема очистки газа с дополнительным подогревом:

Т — рекуперативный теплообменник; Р — реактор нейтрализации оксидов азота; Г — горелка

Конструктивные решения аппаратов, позволяющие уменьшить объемы его непроизводительных частей. Последние создают необходимые условия протекания процесса: распределение потоков, обеспечение жесткости конструкции, удобство монтажа и так далее. Например, каталитические реакторы обычно представляют собой полые аппараты с насыпанным одним или несколькими зернистыми слоями катализатора — так называемые аксиальные аппараты (рис. 5.42, *а*). Но входное и выходное пространства занимают значительную долю объема реактора. Расположив слой в виде цилиндра и направив поток через него в радиальном направлении (рис. 5.42, *б* — радиальный реактор), можно, во-первых, сократить вышеупомянутые объемы у входа и выхода реактора, создать более компактную конструкцию, и, во-вторых, создать слой большего сечения и меньшей толщины для прохождения потока, что сокращает энергетические расходы. Сопоставление некоторых характеристик однослойных аксиального и радиального реакторов конверсии оксида углерода в производстве аммиака приведено ниже:

	Гидравлическое сопротивление (усл.ед.)	Степень заполнения объема катализатором
Аксиальный реактор	1,0	0,36
Радиальный реактор	0,2	0,46

Большой эффект от использования объема реактора радиального типа может быть достигнут в многослойных реакторах. Многослойный реактор окисления SO_2 относится к аксиальному типу (см. рис. 4.2).

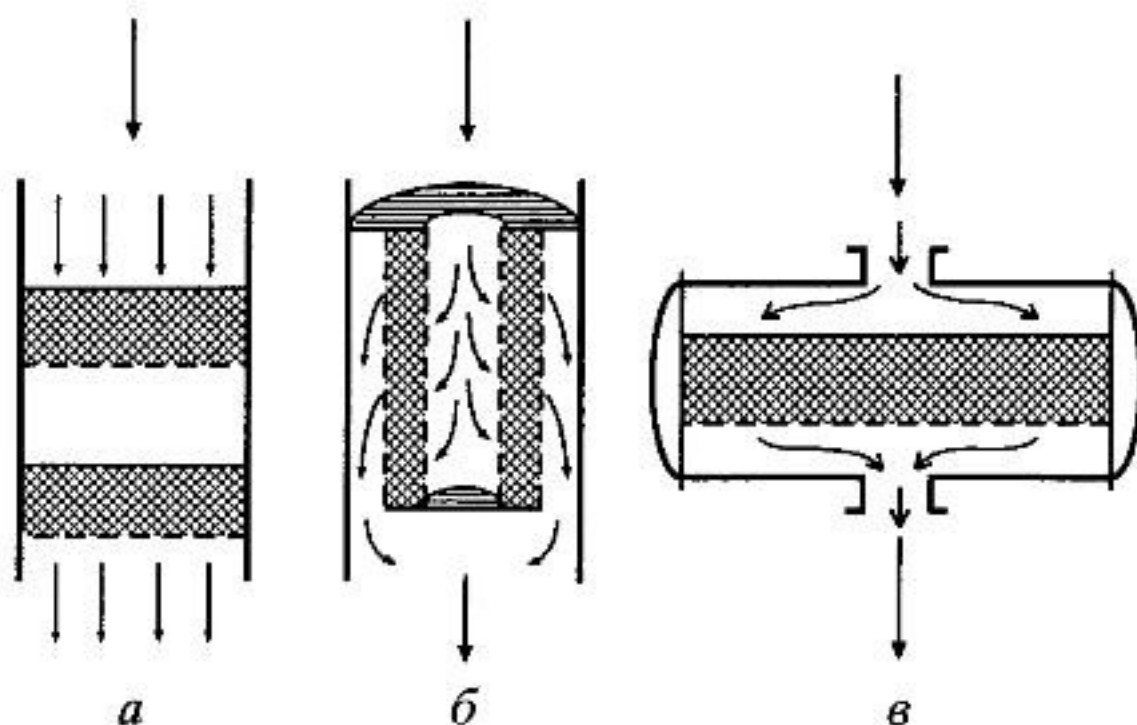


Рис. 5.42. Реакторы с аксиальным (*а*) и радиальными (*б*, *в*) слоями катализатора

В нем расположены смесители, распределители потока и теплообменники, а катализатор, где происходит превращение, занимает только 7% объема реактора. В разработанной конструкции с радиальными слоями доля объема катализатора возросла до 14%, что позволило сократить размеры реактора почти вдвое.

Выигрыш в объеме реактора с нецилиндрическим слоем, расположенного горизонтально (см. рис. 5.42, в) может быть небольшим. Но горизонтальное расположение аппарата исключает дорогостоящую опорную конструкцию и оборудование для обслуживания высокого аппарата. У некоторых вертикальных реакторов стационарно установлен монтажный кран для замены катализатора и проведения ремонтных работ. При горизонтальном расположении аппарата демонтаж можно делать с помощью подвижных средств. Например, внутреннюю насадку реактора можно «выдернуть» лебедкой или даже трактором. Уменьшение затрат на вспомогательное оборудование очевидно.

Увеличение единичной мощности. Проведем оценку затрат на оборудование при изменении мощности производства. При неизменной интенсивности процесса, осуществляемого в аппарате, объем последнего пропорционален объему перерабатываемого потока, т.е. его производительности P (мощности). Объем аппарата v примерно пропорционален кубу его линейного размера l : $P \sim v \sim l^3$. Затраты на аппарат Z — расход материала на его изготовление — примерно пропорциональны квадрату его линейного размера, поверхности корпуса, перегородок: $Z \sim l^2$. Из этих соотношений получим: $Z \sim P^{2/3}$, т.е. с ростом производительности затраты, естественно, увеличиваются. Удельные затраты $Z_{уд}$, отнесенные на единицу производительности, уменьшаются с увеличением производительности: $Z_{уд} = Z/P \sim P^{-1/3}$. При удвоении мощнос-

ти затраты уменьшаются примерно на 20%: $\frac{Z_{уд}(2P)}{Z_{уд}(P)} = 0,8$. Реальная

цифра меньше и составляет 8–13%, так как с увеличением размера аппарата его стенки для обеспечения жесткости конструкции делают толще и появляются дополнительные элементы конструкции. Ниже приведены удельные затраты металла на реактор окисления диоксида серы в зависимости от его производительности:

Производительность, тыс. т/год	120	180	360
Удельный расход металла, т/т продукта	1,43	1,3	1,15

Несмотря на уменьшение удельных капитальных затрат, при увеличении производительности бесконечно наращивать мощность невозможно. Появляются ограничения машиностроительных предприятий

при транспортировке крупногабаритного оборудования. Временная остановка крупнотоннажного производства приводит к большим потерям продукции и затратам на восстановление режима. Крупное производство вносит значительное возмущение в экологическое равновесие региона. Но, тем не менее, увеличение мощности до разумных пределов рационально сказывается на сокращении затрат на оборудование.

5.6.9. Совмещенные процессы

Совмещение процессов — осуществление различных химико-технологических процессов в одном аппарате.

Конструктивное совмещение — объединение в одном корпусе разных элементов ХТС. Один из примеров такой конструкции уже встречался раньше: многослойный реактор с адиабатическими слоями катализатора и промежуточным теплообменом (см. рис. 5.17), где в одном корпусе расположены реакторы (слои катализатора), теплообменники и смеситель потоков. Такой аппарат можно рассматривать и как реакционный узел (многоэлементный реактор), и как пример конструктивного совмещения элементов. Уменьшение затрат на такой аппарат по сравнению с реакционным узлом, состоящим из отдельных аппаратов, очевидно.

Более характерен для конструктивного совмещения элементов следующий пример. Окисление аммиака осуществляется на платиноидном катализаторе, состоящем из нескольких сеток, после чего реакционные газы охлаждаются в котле-утилизаторе. Для равномерного распределения потока по сечению тонкого слоя катализатора реактор должен иметь конусообразные объемы перед и после слоя. Поставив реактор непосредственно на котел-утилизатор, можно уменьшить расходы на аппараты (рис. 5.43), что и используется в современных производствах азотной кислоты.

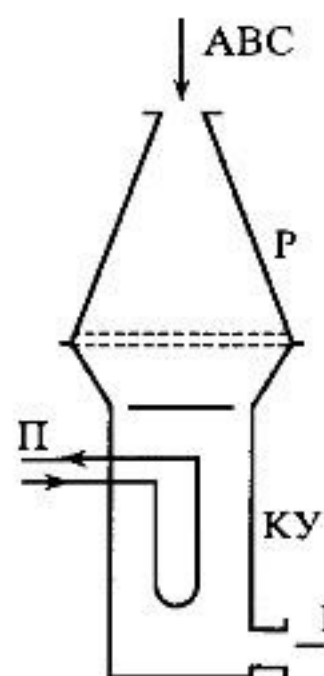


Рис. 5.43. Схема конструктивного совмещения реактора окисления аммиака (Р) и котла-утилизатора (КУ):

АВС — азотоводородная смесь; НГ — нитрозные газы;
П — пар

Функциональное совмещение — совместное проведение двух типов процессов, один из которых существенно влияет на физико-химические показатели другого. Примерами такого сосуществования являются реактор-ректификатор, реактор-абсорбер, в которых совмещенные процессы очевидны из названий аппаратов. Непрерывное удаление ректификацией или абсорбцией одного из компонентов реакционной смеси благоприятно влияет на протекание реакции. Можно выделить три фактора этого эффекта.

Кинетический фактор. Удаление продукта реакции повышает концентрацию исходного реагента в реакторе и тем самым увеличивает скорость превращения. Сопоставим (рис. 5.44) системы реактора с ректификационной колонной (а) и реактора-ректификатора (б) для простейшего случая: реакция $A = R$ — простая необратимая, реактор — идеального смешения, система разделения — идеальная (полностью разделяет компоненты). Система а была рассмотрена ранее (раздел 5.5.2), и степень превращения x в реакторе этой системы определяется из уравнения (5.48).

Процесс в реакторе-ректификаторе описывается уравнением

$$V_0(1 - x) - V_0 = -kC_A v_p, \quad (5.60)$$

где k — константа скорости реакции; v_p — объем реактора; V_0 — объем исходной реакционной смеси; x — степень превращения; C_A — концентрация компонента А в реакторе.

Поскольку из реактора непрерывно удаляется продукт R, $C_A = 1$ и из уравнения (5.60) получим

$$x = kv_p/V_0 = k\tau_0, \quad (5.61)$$

где $\tau_0 = v_p/V_0$ — условное время реакции.

Из выражения (5.61) следует, что полное превращение в реакторе-ректификаторе будет достигнуто при значении $k\tau_0 = 1$. В системе реактора с ректификационной колонной (рис. 5.44, а) также достигается

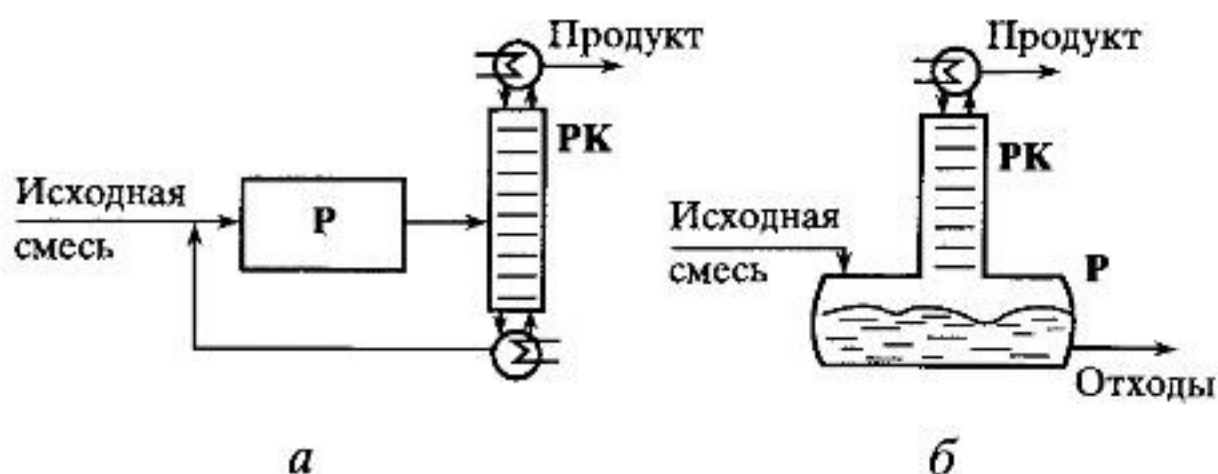


Рис. 5.44. Схемы реактора (Р) с ректификационной колонной (РК) (а) и реактора-ректификатора (б)

полное превращение – после разделения в ректификационной колонне прореагировавшей смеси из системы выходит только продукт реакции, но это обеспечивается рециклом непрореагировавшего в реакторе компонента А. Из уравнения (5.48) следует, что при значении $k\tau_0 = 1$ в такой системе степень превращения $x = 0$, и стационарный режим не существует (см. разд. 5.5.2). Необходимо выполнение условия $k\tau_0 > 1$, т.е. объем реактора будет больше, чем в совмещенном процессе. Кроме того, объем потока, проходящий через реактор и попадающий в ректификационную колонну, $V_{\text{н}} = V_0/x$, больше потока в реакторе-ректификаторе. Соответственно, должен быть увеличен и объем системы разделения.

Функциональное совмещение реактора с ректификактором позволяет более эффективно использовать оборудование.

Термодинамический фактор. Если протекает обратимая реакция, то непрерывное удаление продукта сдвигает равновесие в сторону большей конверсии исходных реагентов. Максимальное превращение, которого можно достигнуть в реакционном аппарате, близко к равновесному, для этого необходим реактор большого объема. В реакторе-ректификаторе при непрерывном удалении продукта протекает только прямая реакция. Степень превращения определяется также уравнением (5.61) и может быть полной даже в аппарате конечного, сравнительно небольшого объема. Конечно, реально полного разделения получить не удается, но эффект совмещения процессов весьма велик. При-

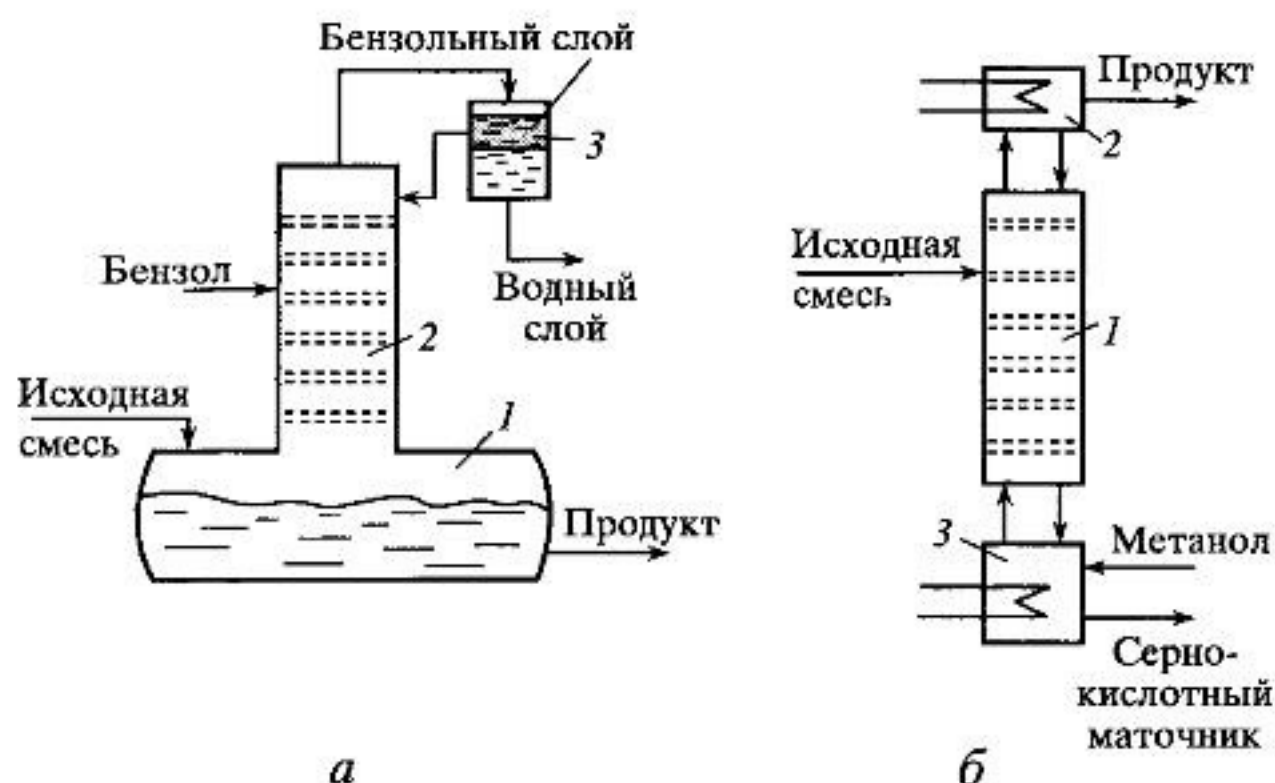


Рис. 5.45. Схемы функционального совмещения реакции с ректификацией:

а — синтез диметилового эфира малеиновой кислоты (*1* — реактор, *2* — ректификатор, *3* — фазоразделитель); *б* — синтез метилметакрилата (*1* — реактор-ректификатор, *2* — дефлегматор, *3* — кипятыльник)

Реакция протекает в среде бензола как растворителя в присутствии катализатора — H_2SO_4 . Вода препятствует глубокому превращению малеинового ангидрида, и максимальная (равновесная) степень превращения не превышает 70%. В реакторе-ректификаторе, показанном на рис. 5.45, *а*, вода непрерывно удаляется, равновесие сдвинуто в сторону большего превращения продуктов и выход эфира достигает 97%. Необходимость в последующей химической очистке отпадает.

Фактор разделения. В процессе синтеза метилметакрилата образуются примеси, ухудшающие качество продукта. Совмещение реакции с ректификацией, как показано на рис. 5.45, *б*, позволяет выводить из такого аппарата примеси в виде сернокислотного маточника. Одновременно с этим выводится чистый продукт, выход которого увеличен.

Как видно, совмещенные процессы представляют интерес не только возможностью более эффективного использования оборудования, но и достижением желаемых степеней превращения, нереализуемых в иной организации процесса.

5.6.10. Перестраиваемые химико-технологические системы

На заре развития химических отраслей промышленности создавались и затем интенсивно развивались жизненно важные производства удобрений, продуктов переработки нефти и угля, моторного

топлива, синтетического каучука, пластических масс. Все они стали крупнотоннажными, и номенклатура их продуктов меняется незначительно. Но за последние десятилетия количество наименований продуктов химической промышленности многократно, в сотни и тысячи раз увеличилось. Материалы, обладающие особыми свойствами, выпускаются в небольших количествах, их номенклатура меняется примерно за 5 лет. Срок службы современной химической аппаратуры больше и составляет 10–15 лет. Создание для каждого продукта отдельного производства становится не выгодным — после наработки необходимого количества материала, технологическое оборудование консервируется, поэтому и возникли перестраиваемые производственные системы.

Перестраиваемая химико-технологическая система позволяет на одном и том же оборудовании после его перенастройки (изменения некоторых связей и режима процессов в аппаратах) реализовать различные химико-технологические процессы, перерабатывать несколько видов сырья и производить различные продукты.

История таких систем началась в металлообработке — меняя путь прохождения заготовок через различные станки и режимы их работы, в одном станочном парке получали различные детали. Технологию обработки настраивали автоматически. За такими системами закрепилось название «гибкие автоматизированные производственные системы» (ГАПС). Применение идеи «гибких производственных систем» к химической технологии стало естественным.

Рассмотрим и расширим понятие «гибкая ХТС». Добавим к нему однопродуктовые системы, устойчивые к изменению качества сырья, изменению характеристик аппаратов и других параметров процесса, т.е. «гибко» реагирующие на изменение условий и требований к химико-технологическому процессу. Понятие «перестраиваемая ХТС» будем относить к многономенклатурному производству и представим ее следующим образом.

Имеется система аппаратов, соединенных различными связями. Для реализации определенного химико-технологического процесса одни связи открывают, другие — перекрывают, в результате чего задействуются одни и отключаются другие аппараты. Устанавливают необходимые режимы аппаратов (температуры хладоагентов, подача вспомогательных материалов и др.). Таким образом создают ХТС для заданного химико-технологического процесса. После прекращения выпуска одного продукта всю систему промывают и «настраивают» на выпуск другого.

Эффективность перестраиваемой ХТС оценивают из соотношения затрат на систему и выигрыша от ее эксплуатации.

Основные затраты включают:

- дополнительные условно-постоянные расходы на излишек оборудования (не вся технологическая аппаратура, входящая в состав перестраиваемой ХТС, задействована в действующем процессе);
- расходы на подготовку оборудования к смене процесса (промывка), особенно существенную для химических производств, в которых остатки компонентов предыдущего процесса «размазаны» по всей системе и могут повлиять на качество очередного продукта.

Выигрыш заключается в следующем:

- уменьшение условно-постоянных расходов за счет увеличения срока службы аппаратуры (при выпуске одного продукта некоторое время в себестоимость включают большую долю капитальных вложений);
- уменьшение времени перехода на выпуск нового продукта (аналогично сокращению времени строительства);
- выигрыш у потребителя за счет более раннего использования продукта;
- экономическая стабильность производства при меняющейся конъюнктуре на рынке товаров.

Синтез перестраиваемой ХТС в общих чертах представлен следующими этапами предварительной технологической проработки.

1. Классификация и систематизация методов получения продуктов, предполагаемых осуществить в создаваемой ХТС. Учитывают близость технологических операций и их режимов, взаимную совместимость («неотравляемость») компонентов. По этой причине объединяют, например, получение хлорпроизводных этилена, солей фосфорной кислоты, определенных видов красителей и т.д.

2. Систематизация аппаратного оформления. Для выбранных в предыдущем этапе методов определяют набор аппаратов для реализации химико-технологических процессов на основе повторения по назначению, мощности, условиям работы одних и тех же механизмов и дополнительного оборудования для каждого из них.

3. Определение связей в ХТС. Оставляют повторяющиеся во всех процессах связи, на остальных соединениях устанавливают вентили.

Полученный вариант ХТС анализируют с привлечением технико-экономических оценок и маркетинговых исследований.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. В чем заключается синтез (построение) химико-технологической системы?
2. Попробуйте сопоставить разработку химического производства с научным исследованием и творческим процессом.

3. Какие основные концепции разработки экономичных химико-технологических систем Вы знаете?
4. Назовите пути более полного использования сырья в химическом производстве.
5. Какие физико-химические факторы определяют увеличение выхода продукта при избытке одного из реагентов?
6. Покажите на примерах, почему противоточное движение взаимодействующих фаз выгоднее прямотока фаз.
7. Какие виды рецикла способствуют увеличению выхода продукта? Приведите примеры.
8. Если в процессе нельзя увеличить выход продукта, как можно добиться более полного использования сырья?
9. Что такое комбинированные производства, сбалансированные химико-технологические процессы? Как они взаимосвязаны?
10. Назовите способы уменьшения энергетических затрат в химическом производстве.
11. Что такое регенерация и утилизация теплоты и энергии в производстве? Приведите примеры.
12. Что такое вторичные энергетические ресурсы? Назовите их виды и примеры использования.
13. Как количественно определить потенциал вторичных энергетических ресурсов?
14. Что такое энерготехнологическая система?
15. Один и тот же химико-технологический процесс осуществлен в двух различных ХТС: одна из них организована как энерготехнологическая система, в другой необходимая для производства энергия поступает из внешних источников. Будут ли различаться эти ХТС в потреблении энергии собственно технологическим процессом?
16. Как Вы понимаете концепцию минимизации отходов при разработке химико-технологической системы?
17. Назовите способы сокращения отходов химического производства.
18. Как Вы понимаете концепцию эффективного использования оборудования при разработке химико-технологической системы?
19. Назовите способы уменьшения капитальных затрат на технологическое оборудование химического производства. Приведите примеры.
20. Что такое совмещенные процессы? Какие виды совмещения Вы можете назвать?
21. Какие физико-химические факторы используются при функциональном совмещении химико-технологических процессов?
22. В чем суть перестраиваемой химико-технологической системы? В каких случаях и почему рационально ее применять?

5.7. ОДНОРОДНЫЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В ХТС можно выделить подсистемы, состоящие из однородных элементов (аппаратов) и предназначенные для проведения определенной химико-технологической операции. К ним можно, например, отнести реакторный узел, системы разделения, теплообмена, в которых протекает химическое превращение, происходит разделение многокомпонентной смеси или теплообмен между многими потоками. Каждая из этих подсистем состоит из однородных аппаратов: реакторов, или ректификационных колонн, или теплообменников. Синтез системы однородных элементов достаточно хорошо разработан, так что имеется возможность их автоматизированного построения. Некоторые общие подходы к построению однородных ХТС будут рассмотрены далее.

5.6.1. Система химических реакторов

Реакторный узел (соединение нескольких реакторов) используют для оптимизации режима процесса, что было рассмотрено в разделе 5.2.2, или ограничения единичного объема одного реактора. Рассмотрим параллельное и последовательное соединение реакторов и сопоставим их по интенсивности (общему объему, необходимому для достижения одинаковой степени превращения x_k или конечной концентрации C_k) и селективности процесса в них (при протекании сложной реакции).

Системы п реакторов идеального вытеснения (рис. 5.46).

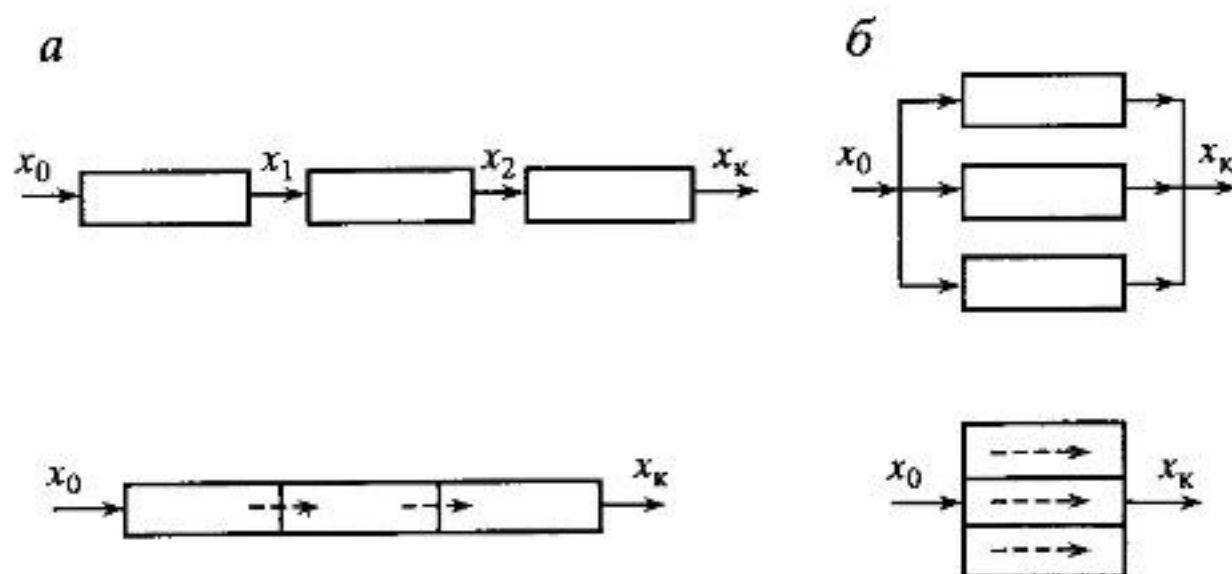


Рис. 5.46. Системы последовательно (а) и параллельно (б) соединенных реакторов идеального вытеснения

Математически процесс в реакторе описывается уравнением $dx/d\tau = r(x)$. В системе последовательно соединенных реакторов их общий объем $\sum v_{pi}$ пропорционален сумме времен контакта τ_i в них: $\sum v_{pi} = V_0 \sum \tau_i$. Из описания процесса в реакторе

$$\sum \tau_i = \int_{x_0}^{x_1} dx/r(x) + \int_{x_1}^{x_2} dx/r(x) + \dots + \int_{x_{n-1}}^{x_n} dx/r(x) = \int_{x_0}^{x_n} dx/r(x)$$

или

$$\sum v_{pi} = V_0 \int_{x_0}^{x_n} dx/r(x). \quad (5.62)$$

Из уравнения (5.62) также следует, что $\sum v_{pi}$ не зависит от того, как распределены объемы реакторов между собой.

В системе параллельно соединенных реакторов полагаем в каждом из них одинаковую степень превращения, равную x_k . Следовательно,

$$\text{все } \tau_i = \int_{x_0}^{x_n} dx/r(x) \equiv \tau \text{ одинаковые и}$$

$$\sum v_{pi} = \sum V_i \tau_i = \tau \sum V_i = V_0 \int_{x_0}^{x_n} dx/r(x). \quad (5.63)$$

Если в каком-то реакторе уменьшить степень превращения, то в другом ее надо увеличить. Но выигрыш τ в первом из них будет меньше, чем его увеличение во втором: зависимость $x(\tau)$ — нелинейная затухающая функция (см. рис. 4.34 и рис. 4.38). Соблюдение равных τ_i в параллельно соединенных реакторах приводит к максимальной интенсивности.

Как видно из уравнений (5.62) и (5.63), в обеих схемах соединения интенсивность процесса одинаковая (равные $\sum v_{pi}$) и такая же, как в одном реакторе идеального вытеснения $\tau_{ив}$. Действительно, рассмотренные схемы реакторов идеального вытеснения можно представить как один такой реактор, разделенный продольными или поперечными перегородками, как схематично показано ниже соответствующих схем на рис. 5.46; это не повлияет на режим течения и, следовательно, показатель процесса. Соответственно, селективность превращения для сложных реакций в этих условиях будет также одинаковой. Но в параллельной схеме поток распределяется между реакторами, соответственно его скорость в каждом из аппаратов меньше,

чем в их последовательности, поэтому гидравлическое сопротивление и энергетические затраты в параллельной схеме меньше.

Системы n реакторов идеального смешения (рис. 5.47). Для сопоставления систем воспользуемся графическим методом определения условного времени в реакторе идеального смешения (см. разд. 4.9.3 и рис. 4.47). Определим объемы параллельно соединенных реакторов (рис. 5.47, а) с одинаковыми τ_i :

$$\Sigma v_{pi} = \Sigma V_i \tau_i = \tau \Sigma V_i = V_0 \tau.$$

Такая схема работает так же, как один реактор идеального смешения с $\tau_{ис} = \tau$.

Необходимое условное время τ определяется как площадь соответствующего прямоугольника на графике « $1/r - C$ » (рис. 5.47, б).

В последовательной схеме (каскад реакторов на рис. 5.47, в)

$$\Sigma v_{pi} = \Sigma V_0 \tau_i = V_0 \Sigma \tau_i.$$

Определим концентрации после реакторов $C_1, C_2, C_3, \dots, C_k$. Площадь прямоугольника в интервале $[C_0 - C_1]$ есть τ_1 , в интервале $[C_1 - C_2]$ есть τ_2 и т.д. Площадь под ступенчатой линией (рис. 5.47, г) равна $\Sigma \tau_i$. Очевидно, что суммарное условное время и объем реакторов в последовательной схеме меньше, чем в параллельной или в одном реакторе. Чем

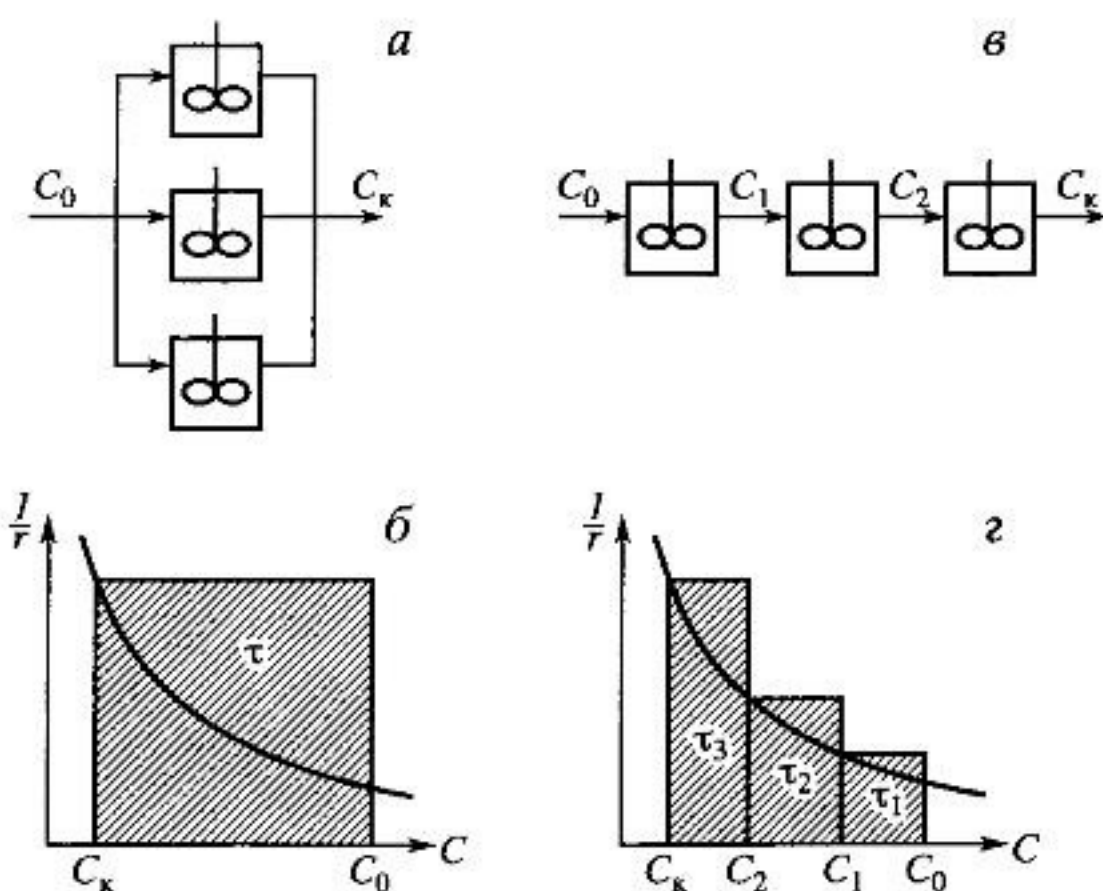


Рис. 5.47. Системы параллельно (а) и последовательно (б) соединенных реакторов идеального смешения и определение τ в них (в, г)

больше число реакторов в каскаде, тем меньше $\Sigma\tau_i$ в нем, и тем больше оно приближается к $\tau_{\text{ив}}$ в режиме идеального вытеснения.

Математически процесс в реакторе при протекании реакции первого порядка описывается уравнением $(C_0 - C)/\tau = kC$, откуда

$$\left. \begin{aligned} \tau_1 &= \frac{C_0 - C_1}{kC_1} \\ \tau_2 &= \frac{C_1 - C_2}{kC_2} \\ \tau_3 &= \frac{C_2 - C_3}{kC_3} \\ \dots \\ \tau_n &= \frac{C_k - C_{k-1}}{kC_k} \end{aligned} \right\} \text{или} \left\{ \begin{aligned} C_1 &= \frac{C_0}{1 + k\tau_1} \\ C_2 &= \frac{C_1}{1 + k\tau_2} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)} \\ C_3 &= \frac{C_2}{1 + k\tau_3} = \frac{C_0}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)(1 + k\tau_3)} \\ \dots \\ C_k &= \frac{C_0}{\prod_i (1 + k\tau_i)} \end{aligned} \right.$$

В случае реакторов одинакового объема (равных значений τ): $C_k = C_0/(1 + k\tau)^n$, где n — число реакторов. Из этой формулы можно рассчитать τ , объем каждого реактора $v_p = V_0\tau$ и всех реакторов $\Sigma v_{pi} = nV_0\tau$. Ниже приведены значения $\Sigma k\tau$, пропорциональные Σv_{pi} для различного числа n последовательных одинаковых по объему реакторов идеального смешения и конечной степени превращения x_k в них. Одному реактору идеального смешения (ИС) отвечает $n = 1$, а реактору идеального вытеснения (ИВ) соответствует $n = \infty$.

n	1 (ИС)	2	3	5	7	∞ (ИВ)
$k\tau$ при разных τ_k						
0,1	0,111	0,108	0,107	0,1065	0,1062	0,1054
0,5	1,000	0,828	0,780	0,743	0,729	0,693
0,9	9,00	4,32	3,46	2,92	2,74	2,30

Видно, что увеличение числа реакторов более пяти не сильно уменьшает их объем, но увеличение числа фланцевых соединений, приводов мешалок, затрат энергии на них неоправдано усложняет конструкцию реакторного узла и расходы на него. Поэтому на практике обычно используют каскады из 3–5 реакторов смешения.

Каскад реакторов занимает промежуточное положение между крайними режимами — смешения и вытеснения, — не только по интенсивности процесса, но и по селективности при протекании сложной реакции. Направление изменения селективности процесса при увеличении n будет таким же, как и ее изменение при переходе от ре-

жима идеального смешения к вытеснению. Например, при протекании последовательной реакции селективность S по промежуточному продукту в режиме идеального вытеснения будет больше, чем при идеальном смешении (см. раздел 4.9.3). С увеличением числа аппаратов в каскаде реакторов идеального смешения (общая степень превращения $x_k = 0,5$) селективность процесса также будет возрастать:

n	1 (ИС)	2	5	∞ (ИВ)
S	0,67	0,75	0,78	0,83

Реакторные системы в виде каскада реакторов идеального смешения применяются в осуществлении жидкофазных процессов.

5.7.2. Система разделения

Проблема создания однородной ХТС, или ее подсистемы, возникает при необходимости разделения многокомпонентной смеси. Подбор оптимальной схемы, дающей необходимый эффект сепарации с минимальными затратами, — задача многоэтапная и достаточно громоздкая. Ведь необходимо выбрать не только последовательность колонн разделения и технологические связи между ними, но и сеть тепловых потоков, обеспечивающих соблюдение нужного режима в колоннах разделения, а также сами колонны и рассчитать их оптимальный режим. На первом этапе — последовательность выделения компонентов — очень удобно использовать некоторые эвристические приемы, которые получены обобщением результатов многочисленных автоматизированных расчетов систем разделения и дают первое приближение структуры технологической схемы. Таких приемов достаточно много, и в автоматизированном построении схемы, ее расчете и оптимизации они позволяют получить желаемый результат достаточно быстро. Рассмотрим некоторые из них.

Требуется разделить ректификацией смесь N компонентов. Для этого необходима $N-1$ колонна. Используем для построения системы разделения следующие эвристические правила:

1. *Разделять по порядку температур кипения.* В таком случае средние температуры материального потока будут от колонны к колонне повышаться или понижаться, что создаст более благоприятные условия для организации температурного режима. В противном случае на преодоление температурных скачков температур между колоннами потребуются большие затраты то на нагрев, то на охлаждение.

2. *Отделить в первую очередь избыточный компонент.* Тогда последующее разделение будет протекать с меньшими потоками — с меньшими затратами.

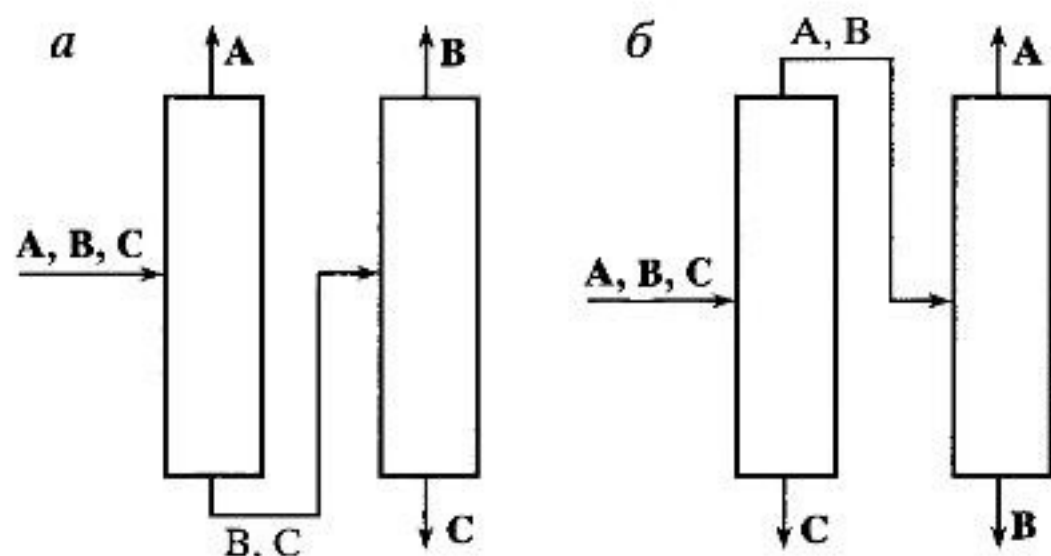


Рис. 5.48. Схемы разделения трехкомпонентной смеси. Пояснение см. в тексте

3. *Трудное разделение* (близкие температуры кипения) *проводить с минимальным количеством потока*. Для разделения близкикипящих компонентов требуются многотарельчатые колонны (большие затраты на оборудование), и потому более целесообразно осуществлять предварительное отделение остальных компонентов для формирования минимального потока.

Допустим требуется разделить смесь трех компонентов А, В и С, содержание которых в исходной смеси соответственно x_A , x_B и x_C . Температуры кипения — $T_{\text{кип}}^A < T_{\text{кип}}^B < T_{\text{кип}}^C$. Альтернативные схемы разделения, составленные в соответствии с правилом 1, изображены на рис. 5.48 (здесь не показаны дефлегматоры и кипятильники, которые, конечно, есть у каждой колонны).

Если компонент А находится в избытке ($x_A > x_B, x_C$), то реализуется схема а (в соответствии с правилом 2: сначала отделяется избыточный компонент); если в избытке компонент С ($x_A, x_B < x_C$) — схема б.

Если $T_{\text{кип}}^A$ близка к $T_{\text{кип}}^B$, то используется схема б (правило 3: сначала отгоняют компонент с $T_{\text{кип}}$ отличающейся от $T_{\text{кип}}^A$ и $T_{\text{кип}}^B$).

Полученные по эвристическим правилам схемы разделения далее можно улучшать, используя особенности конкретной смеси, оборудования и т.д.

5.7.3. Система теплообменников

В химико-технологическом процессе технологические и вспомогательные потоки многократно нагреваются и охлаждаются. Естественно, по экономическим причинам теплоту охлаждаемых потоков целесообразно передавать нагреваемым (регенерация теплоты) и сокращать потоки отдельных теплоносителей. Для этого создается система теплообменников, обеспечивающих минимальные затраты на

нее. Сформулируем задачу выбора оптимальной системы теплообменников следующим образом. В некой ХТС имеется:

N горячих потоков, каждый из которых охлаждают от температуры $T_{гн,i}$ до температуры $T_{гк,i}$;

M холодных потоков, каждый из которых нагревают от $T_{хн,j}$ до $T_{хк,j}$.

Требуется создать такую систему теплообменников, дополнительных нагревателей и холодильников, в которой затраты будут минимальны.

Первоначальный вариант создают с помощью эвристических правил. Для наглядности введем следующее графическое отображение изменения теплосодержания потока в координатах «количество теплоты, отдаваемой или принимаемой потоком Q — изменение температуры потока T » (рис. 5.49). Прямая 1 относится к охлаждаемому потоку, 2 — к нагреваемому. Q_r — количество теплоты, отданное горячим потоком, Q_x — полученное холодным. Прямые начинают от оси ординат. Наклон прямых зависит от количества V и удельной теплоемкости c_p потока ($Q = Vc_p\Delta T$, где ΔT — изменение температуры потока). Стрелки показывают направление изменения состояния потоков.

Затраты на противоточный теплообменник меньше, чем на прямоточный (см. разд. 5.6.2 о методе противоточного контакта фаз). Отобразим на диаграмме « Q — T » движение холодного потока в противоположном движению горячего потока направлении, т.е. направим линию холодного потока справа налево, как показано прямой 3 на рис. 5.49, так, чтобы она заканчивалась на оси ординат. Для синтеза системы теплообменников существует большое число эвристических правил. Воспользуемся некоторыми из них.

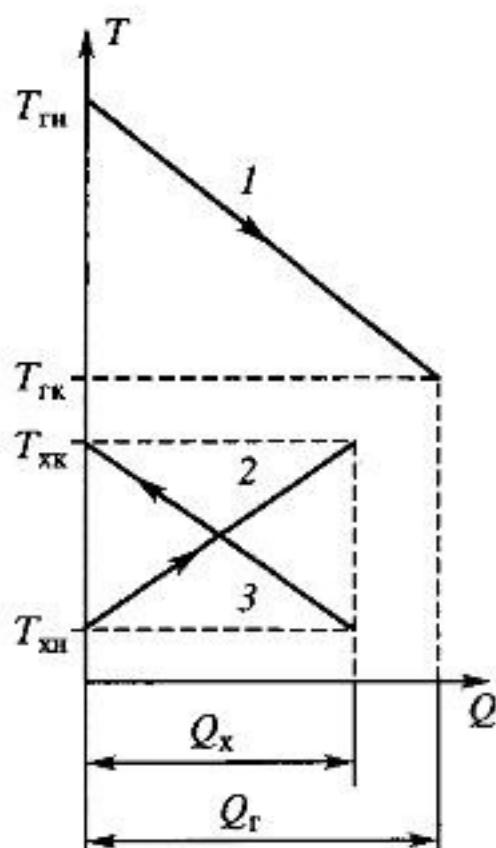


Рис. 5.49. Диаграмма « Q — T » для охлаждаемого (1) и нагреваемого (2, 3) потоков

Для выбора структуры системы:

1) использовать для теплообмена горячий поток с максимальной начальной температурой $T_{гн, \max}$, а холодный — с максимальной конечной $T_{хк, \max}$; в противном случае холодный поток нагреть будет труднее;

2) если у нескольких горячих потоков одинаковое $T_{гн, \max}$, то надо использовать для теплообмена поток с наиболее высокой средней температурой; если же у нескольких холодных потоков одинаковое $T_{хк, \max}$, то нагревать поток с наиболее высокой средней температурой.

Для выбора теплообменников:

3) выбирать противоточные теплообменники как более эффективные (это также учтено выбором направлений горячих и холодных потоков на диаграмме « $Q-T$ »);

4) проводить теплообмен до тех пор, пока разность температур не достигнет минимально допустимой ΔT_{\min} . В противном случае выполнение тех же задач потребует резкого возрастания размера теплообменника;

5) передавать в теплообменнике максимально возможное количество теплоты. Оно определяется или полным охлаждением (нагревом) одного из потоков, или достижением ΔT_{\min} .

Рассмотрим применение этих правил на примере синтеза системы теплообменников для двух горячих (G_1 и G_2) и двух холодных (X_1 и X_2) потоков, диаграмма « $Q-T$ » для которых показана на рис. 5.50, а.

В соответствии с правилом 1 проводим теплообмен между потоками G_1 и X_1 . Максимальное количество теплоты, которое можно передать между ними, — Q_1 (правило 5). При этом поток X_1 будет полностью нагрет, но поток G_1 охладится не полностью, а только до температуры $T_{г1,3}$. «Недоохлажденный» поток обозначим G_3 . Справа от диаграммы схематично показана система потоков в первом теплообменнике 1.

Диаграмма, показанная на рис. 5.50, б, отображает оставшиеся потоки G_3 , G_2 , X_2 , причем поток G_3 перемещен к оси ординат. В следующий теплообменник 2 направляем потоки G_2 и X_2 (правило 1). Максимальное количество переданной теплоты — Q_2 (правило 5). Поток G_2 полностью охлажден, поток X_2 нагрет полностью, но не от начальной температуры, а от $T_{х2,3}$. Таким образом, образуется поток X_3 , который подогревает поток X_2 . Схема потоков теплообменника 2 показана справа от диаграммы.

Оставшиеся потоки (G_3 , X_3) опять отображаем на диаграмме (рис. 5.50, в), для теплообмена которых задействован теплообменник 3. Поток X_3 полностью подогревается (максимальное количество переданной теплоты Q_3), а поток G_3 охлаждается только до $T_{г1,4}$. Оставшуюся часть потока приходится охлаждать посторонним теплоносителем в теплообменнике 4.

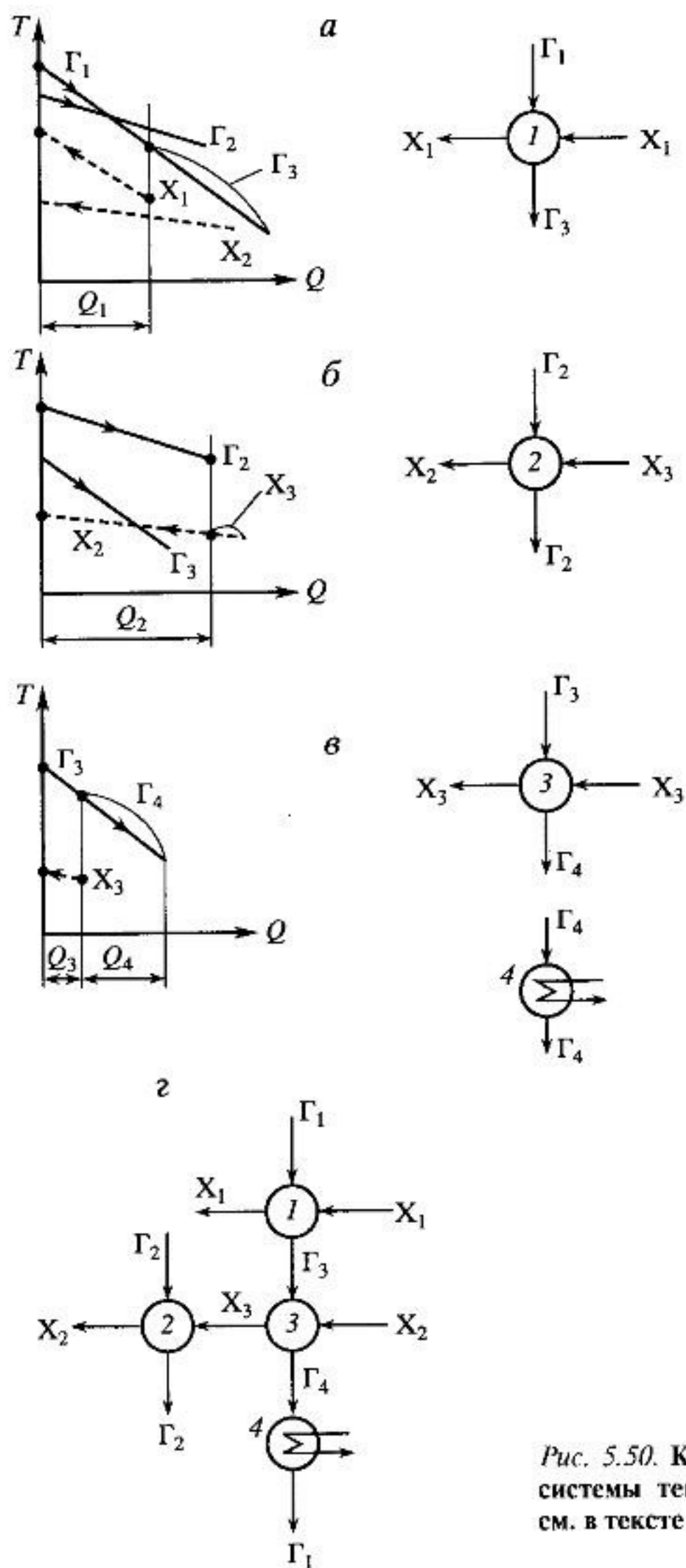


Рис. 5.50. К определению оптимальной системы теплообменников. Пояснение см. в тексте

Теперь можно объединить все теплообменники в одну систему (рис. 5.50, з).

При наличии особенностей и ограничений (к которым могут относиться невозможность контактирования каких-либо потоков в теплообменнике по условиям безопасности, отсутствие теплообменника выбранного размера, очень большое различие величин потоков и т.д.), в схему вносятся соответствующие корректировки.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. При каком соединении реакторов идеального вытеснения можно получить большее превращение и выход продукта — параллельном или последовательном? Докажите Ваше утверждение.
2. Какой эффект можно получить при параллельном соединении реакторов идеального вытеснения? В каких случаях требуется такое соединение?
3. Какой эффект достигается от последовательного соединения реакторов идеального смешения?
4. С разных аспектов [реакторы идеального смешения и вытеснения, интенсивность и селективность процесса, энергетические затраты, режим процесса (см. также разд. 5.2.2)] объясните причину параллельного и последовательного соединения реакторов.
5. Назовите основные эвристические правила разделения смеси веществ.
6. Постройте систему ректификации смеси, состоящей из 4-х компонентов А, В, С и D для двух вариантов:

	Вариант 1				Вариант 2			
	А	В	С	D	А	В	С	D
Компоненты	А	В	С	D	А	В	С	D
Содержание, доли	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4
Температура кипения, К . .	250	280	282	310	250	280	281	310

7. Назовите основные эвристические правила построения системы теплообменников, обеспечивающей наиболее эффективную рекуперацию теплоты в технологической системе.
8. Необходимо один поток нагреть от 323 К до 713 К, а четыре потока охладить: I-й от 863 К до 753 К; II-й от 803 К до 703 К; III-й от 713 К до 698 К; IV-й от 703 К до 353 К. Объемы и теплоемкости потоков одинаковые. Постройте оптимальную схему теплообмена между указанными потоками. (Примечание: исходные данные приведены из схемы реактора и режима процесса окисления диоксида серы в производстве серной кислоты, который будет рассмотрен в разд. 6.2.2.)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

В этой главе будут рассмотрены разные химические производства как примеры реализации основных положений теории химических процессов и реакторов и химико-технологических систем. Химическая переработка нефти из всей обширной гаммы органических производств выбрана как образец получения многих продуктов из сложной природной смеси, ее характерным признаком является разделение и многообразие схем превращения компонентов сложной смеси. На производствах этилбензола и стирола показан пример выбора оптимального реактора. Обоснование и построение оригинальной энерготехнологической схемы продемонстрировано на примере получения стирола. Анализ тепловой эффективности проведен для производства этилена пиролизом бензинов.

Среди производств неорганических веществ производства минеральных удобрений выбраны как образец получения продуктов определенного назначения (минеральных удобрений) из различного сырья. Процессы в производстве неорганических веществ рассмотрены и с иной точки зрения — здесь будет проведено физико-химическое обоснование технологических схем, процессов и аппаратов отдельных стадий производства; для этой цели выбрано получение неорганических кислот как наиболее хорошо изученных процессов. Некоторые данные о производствах приведены в описательном виде, поскольку они были обсуждены в предыдущих разделах. Также с учетом ранее изученного материала может быть проведен детальный анализ рассматриваемых процессов: например, выбор системы разделения продуктов алкилирования бензола или смеси ароматических углеводородов, образуемых в каталитическом риформинге; выбор схемы теплообмена в системе «двойное контактирование/двойная абсорбция» в производстве серной кислоты; возможные пути обеспечения экологической безопасности производств.



6.1. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

6.1.1. Общая характеристика нефтехимического комплекса

Нефть — темная, маслянистая жидкость, в состав которой входят углеводороды и минеральные примеси. Углеводородная часть нефти состоит из соединений парафинового, нафтенового и ароматического рядов. Парафиновые углеводороды (алканы) включают растворенные в нефти газообразные (C_1-C_4), жидкие (C_5-C_{15}) и твердые (выше C_{15}) гомологи метанового ряда, количество которых в нефтях находится в пределах 30–50%. Нафтены представлены моно-, би- и полициклическими структурами с боковыми цепями и без них, их содержится от 25 до 75%. Ароматические углеводороды (арены) имеют моноциклические (бензол, толуол, ксилолы), би- и полициклические (нафталин, антрацен и др.) структуры. Ареноев, как правило, в нефти (10–20%) содержится меньше, чем алканов и нафтеноев. Кроме того, нефть включает кислородные (нафтеновые кислоты, фенолы и др.), сернистые (сероводород, сульфиды, тиофен и др.) и азотистые (производные аминов, пиридина и др.) соединения.

Элементный состав нефти представлен, в основном, углеродом (82–87%), водородом (11–14%), серой (0,1–7%), азотом (0,001–1,8%) и кислородом (0,5–1%).

Нефть различных месторождений заметно отличается по содержанию компонентов; соотношения между группами углеводородов придают ей различные свойства и оказывают влияние на выбор метода переработки нефти и номенклатуру получаемых продуктов.

Нефть является основным источником сырья для нефтеперерабатывающих заводов при получении моторных топлив, масел и мазута. Нефть и продукты ее переработки служат также сырьем для синтеза многочисленных высоко- и низкомолекулярных химических продуктов: каучукоподобных материалов и волокон, синтетических спиртов, растворителей и др. В перспективе большая часть нефтепродуктов (особенно энергетического топлива) может быть замещена альтернативными энергоносителями, в то время как замена нефтяного сырья в качестве источника получения нефтехимических продуктов маловероятна.

Комбинирование нефтепереработки (первичная переработка, каталитический крекинг, риформинг) с нефтехимическими процессами (пиролиз, синтез мономеров, пластмасс и др.) значительно расширяет возможность выбора оптимальных схем глубокой переработки нефти, повышает гибкость производственных систем в получении моторных топлив или нефтехимического сырья, способствует увеличению их рентабельности. На стадии идеи и разработки находятся процессы и

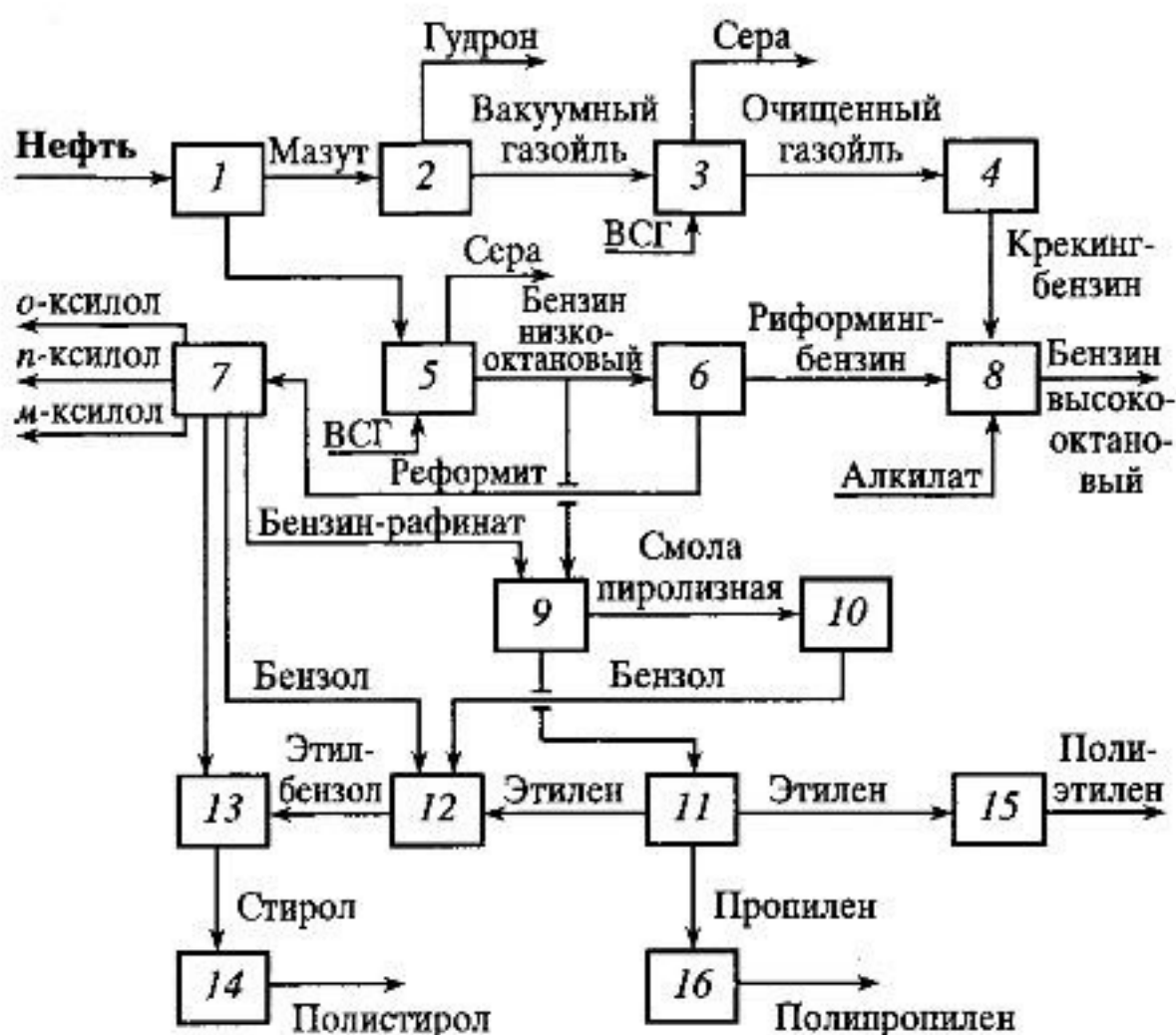


Рис. 6.1. Структура нефтехимического комплекса:

1 – первичная переработка нефти (в установках АВТ); 2 – вакуумная перегонка мазута (в установках ВТ); 3 – гидроочистка вакуумного газойля; 4 – каталитический крекинг газойля; 5 – гидроочистка бензина; 6 – риформинг бензина; 7 – разделение реформата; 8 – компаундирование (смешение); 9 – пиролиз бензина; 10 – переработка пиролизной смолы; 11 – разделение газа пиролиза; 12 – алкилирование бензола; 13 – производство стирола; 14 – производство полистирола; 15 – производство полиэтилена; 16 – производство полипропилена; ВСГ – водородсодержащий газ

их комбинации, которые могли бы обеспечить глубину переработки нефти вплоть до 100%. Выбор структуры нефтехимического комплекса зависит от регионального и общего спроса на нефтепродукты, от состава нефти и экологических факторов. Структура одного из вариантов нефтехимического комплекса показана на рис. 6.1.

6.1.2. Первичная перегонка нефти

Существуют *первичные* и *вторичные* методы переработки нефти. Первичными являются процессы разделения нефти на отдельные фракции, отличающиеся по температурам выкипания, вторичные – деструктивная (химическая) переработка нефти и очистка нефтепродуктов.

К первичной перегонке относят процессы атмосферной перегонки нефти и вакуумной перегонки мазута. Их назначение состоит в разделении нефти на фракции для последующей их переработки или использования как товарных продуктов. Первичную перегонку осуществляют в атмосферных трубчатых (АТ), вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

На нефтеперерабатывающих заводах топливного профиля используют установки АТ, на которых нефть подвергается неглубокой переработке с получением бензиновых, керосиновых, дизельных фракций и мазута.

Углеводородный газ состоит преимущественно из пропана и бутанов, которые в растворенном виде содержатся в поступающей на переработку нефти. Пропан-бутановую фракцию используют для производства бытового топлива и индивидуальных углеводородов на газофракционирующих установках.

Бензиновые фракции (температура выкипания находится в пределах 62–180 °С) служат сырьем во вторичных процессах изомеризации, каталитическом риформинге с целью производства индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), высокооктановых компонентов автомобильных и авиационных бензинов, их применяют также в качестве сырья пиролиза при получении этилена.

Керосиновые фракции (120–240 °С) используются как топливо для реактивных двигателей в виде осветленного керосина и сырья для производства лаков и красок (уайт-спирт).

Дизельные фракции (140–340 °С) служат дизельным топливом и сырьем для получения жидких парафинов путем депарафинизации.

Мазут — остаток атмосферной перегонки нефти находит использование как котельное топливо и в качестве сырья во вторичных процессах переработки (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

Гудрон — остаток вакуумной переработки мазута — подвергается деасфальтизации, коксованию с целью углубления переработки нефти и используется в производстве битума.

Количество образующегося мазута может составлять более половины исходной массы нефти, поэтому для углубления переработки нефти на предприятиях топливно-масляного производства используют установки ВТ и АВТ. Получаемые в них из мазута газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья в процессах вторичной переработки нефти для производства смазочных масел, кокса, битума и других нефтепродуктов.

Принципиальная схема АВТ установки первичной перегонки нефти показана на рис. 6.2. Ниже приведен состав (в мас. %) продуктов перегонки западно-сибирской нефти на установке АВТ-6 (мощность по перерабатываемому сырью — 6 млн. т/год):

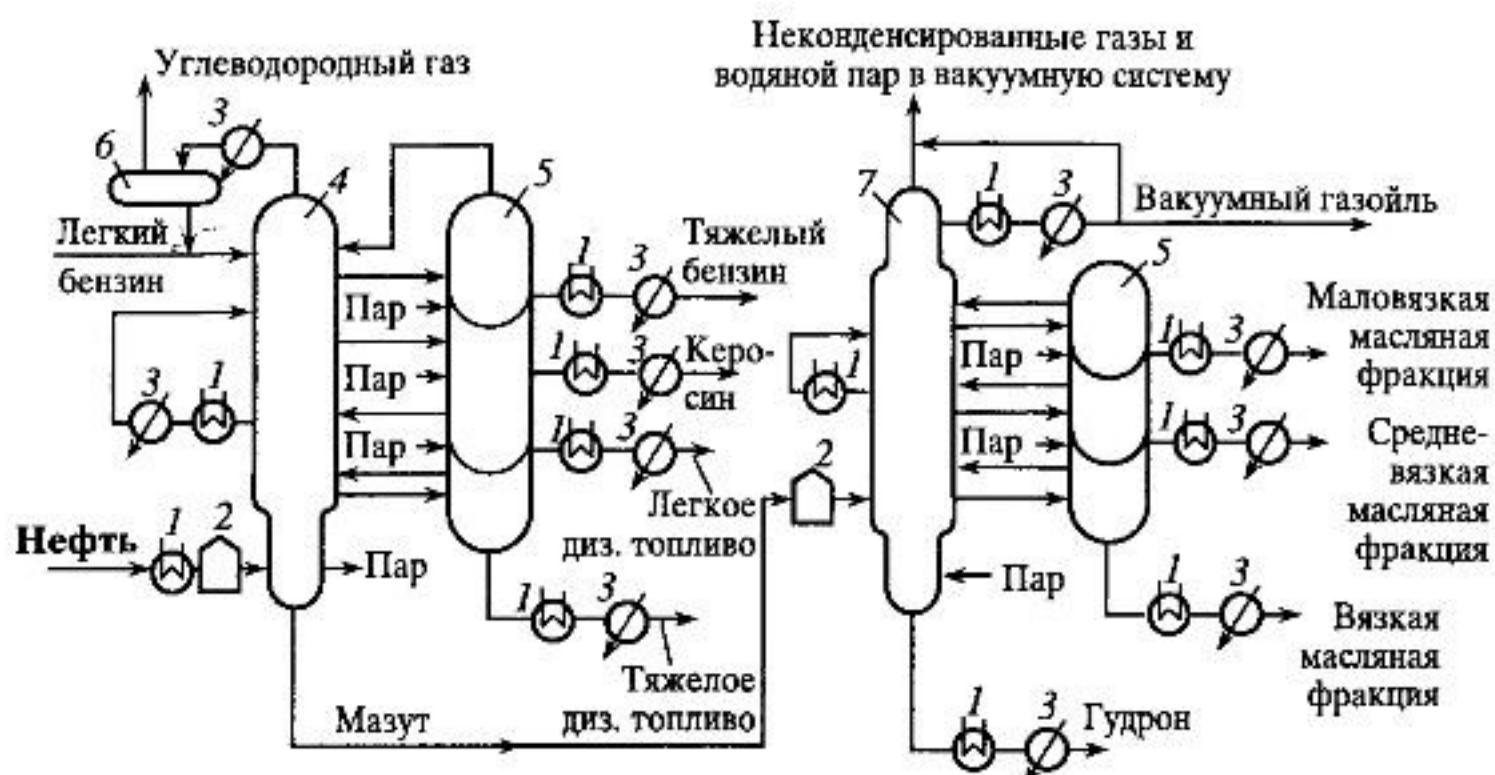


Рис. 6.2. Схема установки первичной перегонки нефти (АВТ топливно-масляная): 1 — теплообменник, 2 — трубочатая печь; 3 — холодильник, конденсатор-холодильник; 4 — атмосферная колонна; 5 — отгонная колонна; 6 — газосепаратор; 7 — вакуумная колонна

Газ	1,1
Фракции, °С:	
до 62	4,1
62—85	2,4
85—120	4,5
120—140	3,0
140—180	6,0
180—240	9,5
240—350	19,0
350—460	21,0
Гудрон	28,4
Потери	1,0

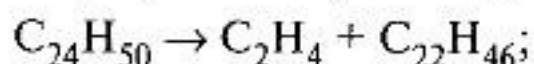
В последнее время нефть перерабатывается на комбинированных установках, сочетающих процессы первичной перегонки нефти с термическими и каталитическими процессами. Комбинированные установки требуют меньших капиталовложений, чем отдельные установки эквивалентной мощности, экономичнее они и по эксплуатационным затратам: более рациональное использование теплоты потоков приводит к уменьшению расхода первичной теплоты, воды и электроэнергии. Например, в отечественных установках ЛК-6У перегонка нефти комбинируется с гидроочисткой, каталитическим риформингом и газофракционированием. Мощность этих установок по переработке нефти составляет 6 млн т/год.

6.1.3. Каталитический крекинг углеводородов

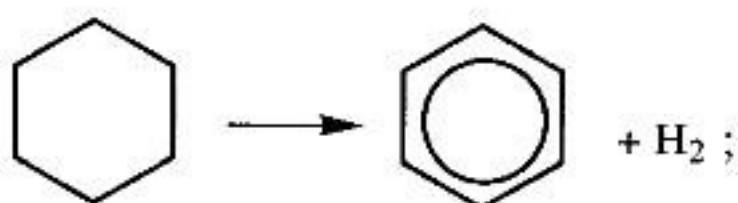
Каталитический крекинг предназначен для переработки тяжелых дистиллятных фракций (температуры кипения от 280 до 800 К) с получением высокооктанового бензина и дизельного топлива.

Процесс осуществляют при температуре 800–820 К, давлении 0,15–0,20 МПа с использованием мелкодисперсного цеолитсодержащего катализатора. Основные реакции:

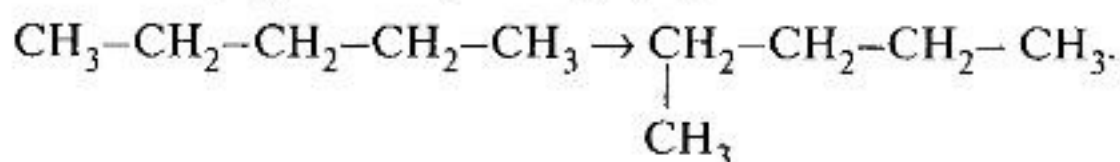
крекинг парафиновых углеводородов



дегидрирование парафиновых и нафтеновых углеводородов



изомеризация парафиновых углеводородов



Катализатор быстро закоксовывается, и потому процесс проводят в прямоточном реакторе с регенератором. Схема реакторно-регенераторного блока приведена на рис. 6.3.

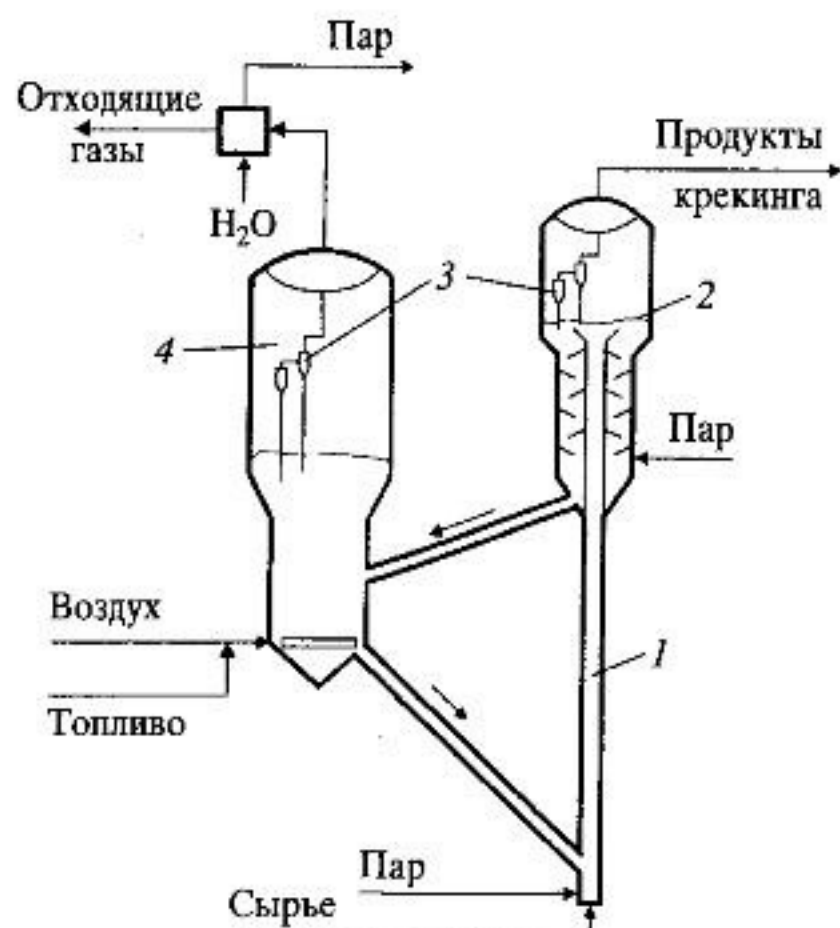


Рис. 6.3. Схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга:

1 – лифт-реактор; 2 – реактор-сепаратор; 3 – циклоны; 4 – регенератор

Нагретое в трубчатой печи сырье смешивается с разогретым регенерированным катализатором и поступает в лифт-реактор 1. Процесс протекает в восходящем слое катализатора (см. разд. 4.12.3 и рис. 4.76, г), который одновременно выполняет функцию теплоносителя. В реакторе-сепараторе 2 продукты крекинга под действием перегретого пара десорбируются с поверхности катализатора, отделяются от него в циклонах 3 и направляются на ректификацию. Закоксованный катализатор восстанавливается в регенераторе 4 путем выжигания кокса кислородом воздуха, после чего возвращается в реактор 1.

6.1.4. Каталитический риформинг (ароматизация)

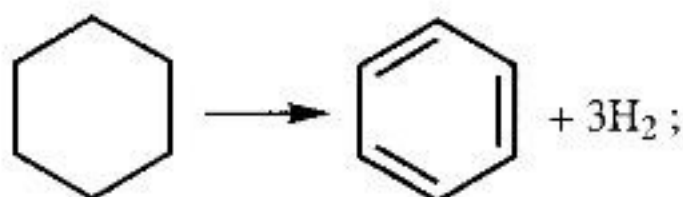
С помощью каталитического риформинга в нефтехимическом комплексе осуществляются одни из самых важных процессов:

- 1) превращение низкооктановых бензиновых фракций с получением высокооктановых компонентов бензина;
- 2) получение ароматических углеводородов.

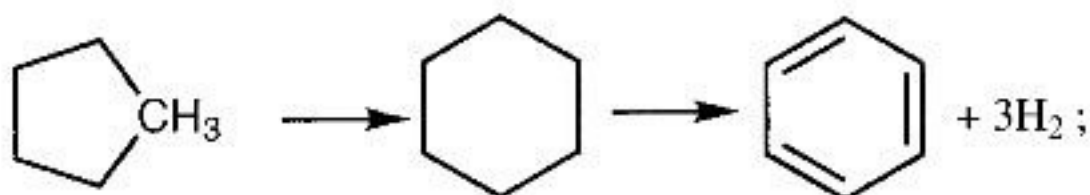
Каталитический риформинг проводят в среде водорода при высоких температурах (740–800 °С), сравнительно низких давлениях (2–4 МПа) с применением специальных катализаторов. В процессе образуется избыточное количество водорода, которое выводится в виде водородсодержащего газа (до 80% H_2) и используется для процессов гидрирования.

Каталитический риформинг — сложный химический процесс, в котором протекают реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов:

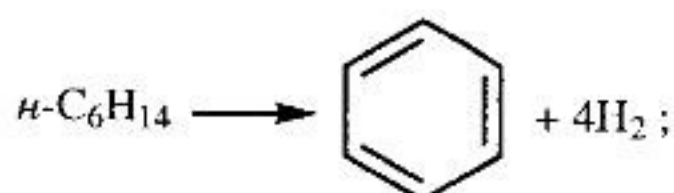
дегидрирование шестичленных нафтенов



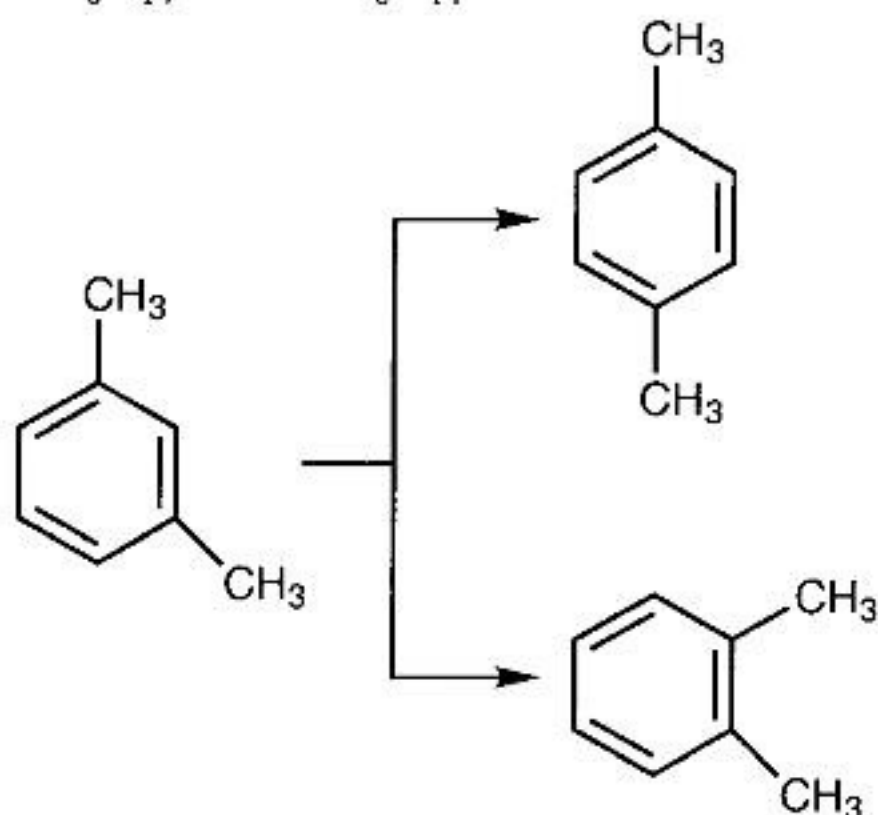
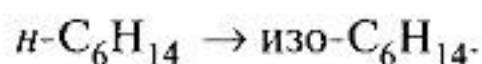
дегидроизомеризация пятичленных нафтенов



дегидроциклизация (ароматизация) парафинов



изомеризация парафинов и ароматических углеводородов



Основные реакции каталитического риформинга — дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация парафинов — протекают со значительным тепловым эффектом. Теплота дегидрирования метилциклогексана в толуол при рабочей температуре 800 К составляет 2212 кДж/кг, а дегидрирования *n*-гептана в толуол — 2539 кДж/кг.

Основные реакции ароматизации в процессе риформинга сопровождаются изомеризацией и гидрокрекингом углеводородов. Теплота реакций изомеризации невелика, а гидрокрекинг протекает с выделением теплоты, которая частично компенсирует эндотермический эффект основных реакций риформинга.

Исходя из термодинамики, повышение давления в процессе риформинга препятствует ароматизации сырья. Однако высокое давление водорода оказывается необходимым для насыщения непредельных углеводородов, образующихся в побочных реакциях крекинга. Повышенное давление и избыток водорода препятствуют коксообразованию. Компромиссным решением является организация циркуляции водородсодержащего газа, получаемого в ходе риформинга.

Молярное соотношение циркулирующего водородсодержащего газа и жидкофазного углеводородного сырья находится в пределах от

6 : 1 до 10 : 1, что соответствует кратности от 900 до 1500 м³ газа на 1 м³ сырья. Повышение кратности циркуляции водорода приводит к увеличению расхода энергии на компримирование циркулирующего газа и расхода топлива в трубчатой печи для подогрева этого газа. Оптимальная объемная концентрация водорода в циркулирующем газе составляет 80–90%.

В каталитическом риформинге применяют гетерогенные бифункциональные катализаторы. Эти катализаторы содержат металлы (платину, платину и рений, платину и иридий), которые инициируют реакции дегидрирования и гидрирования. Носителем катализаторов служит промотированный галогенами оксид алюминия, который обладает кислотными свойствами и катализирует реакции изомеризации и крекинга углеводородов. На катализаторах риформинга также протекают реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

Каталитический риформинг, основные из реакции которого относятся к эндотермическим, осуществляют в адиабатических реакторах. Реакторный блок промышленных установок риформинга обычно состоит из трех или четырех последовательно работающих реакторов с промежуточным подогревом парогазовой смеси в печи. Технологическая схема установки риформинга представлена на рис. 6.4. Работа установки характеризуется следующими показателями:

Температура процесса, К	480 ÷ 520
Давление, МПа	3 ÷ 4
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5 ÷ 2,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа	1500
Содержание нафтенов в сырье, % (мас.)	36
Выход катализата, % (мас.)	77
Содержание ароматических углеводородов в катализате, % (мас.)	64

На установках риформинга с производительностью по бензину 600 тыс. т в год адиабатический реактор с аксиальным проходом реакционной смеси имеет внутренний диаметр корпуса 3 м и высоту 9,4 м. Перепад давления в нем достигает 1,6 МПа. Для установок мощностью 1 млн т сырья в год снижение гидравлического сопротивления достигается использованием реакторов с цилиндрическим слоем катализатора и радиальным ходом газа (см. разд. 5.6.8 и рис. 5.42). По мере работы катализатор в реакторе риформинга дезактивируется коксом, поэтому периодически проводится его окислительная регенерация.

Циркуляцию водородсодержащего газа осуществляют с помощью центробежных компрессоров с приводом от электродвигателя или паровой турбины.

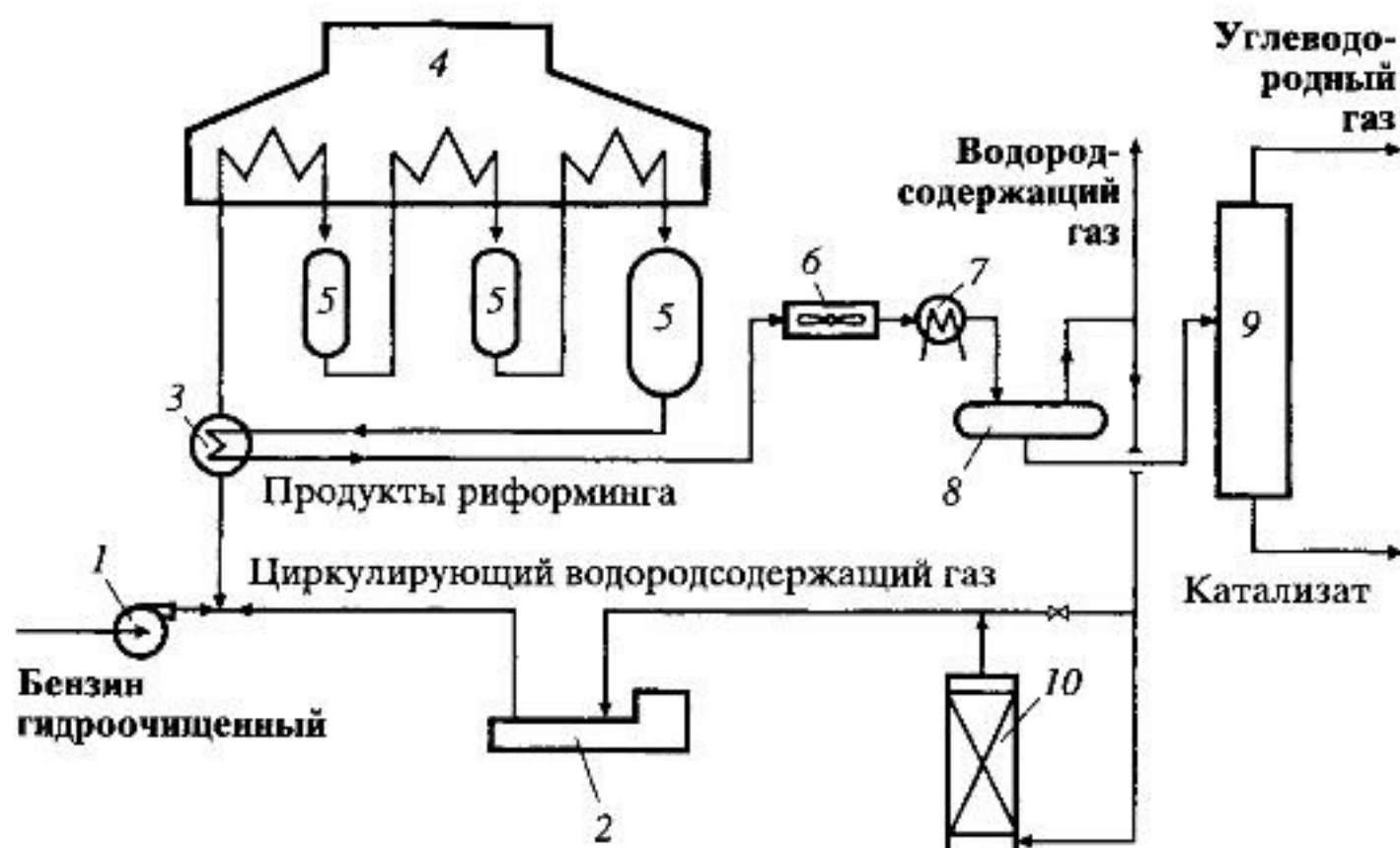


Рис. 6.4. Схема установки каталитического риформинга:

1 — сырьевой насос; 2 — циркуляционный компрессор; 3 — теплообменник; 4 — многокамерная трубчатая печь; 5 — реакторы; 6 — воздушный холодильник; 7 — водяной холодильник; 8 — сепаратор; 9 — стабилизационная колонна; 10 — адсорбер-осушитель

Катализат процесса риформинга перерабатывают по схеме нефтехимического комплекса по двум альтернативным вариантам: получение автомобильного бензина или получение ароматических углеводородов.

При осуществлении первого варианта дополнительно проводится стабилизация бензина, связанная с удалением из него газов — пропана и бутана. Во втором варианте ароматические углеводороды выделяют из катализата избирательными растворителями, чаще диэтиленгликолем, триэтиленгликолем и сульфоланом. В последнее время промышленный интерес представляет N-метилпирролидол, который обладает улучшенной избирательностью и позволяет получить ароматические углеводороды повышенной концентрации. Схема экстракции ароматических углеводородов представлена на рис. 6.5.

Освобожденная от растворителя неароматическая часть катализата называется рафинатом и представлена смесью парафиновых углеводородов нормального и изостроения: изопарафины (52%), n-парафины (37%), нафтены (11%), ароматические углеводороды (1%). Рафинат используют как сырье в процессе пиролиза в производстве олефинов или при получении растворителей для различных отраслей народного хозяйства.

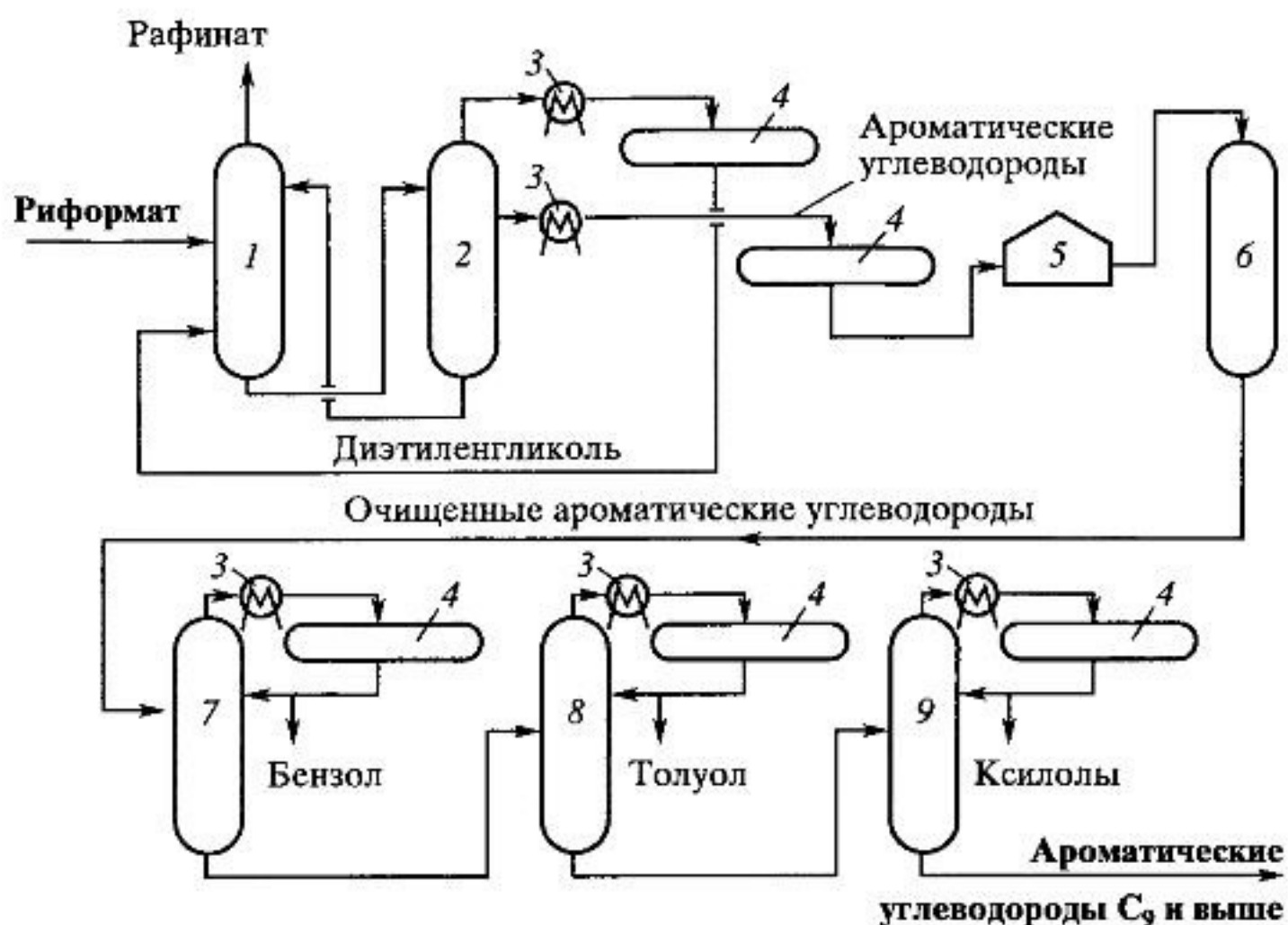


Рис. 6.5. Схема установки экстракции ароматических углеводородов:

1 — экстракционная колонна; 2 — колонна для отпарки растворителя; 3 — холодильник; 4 — емкости; 5 — печь; 6 — колонна для очистки адсорбентом (глиной); 7 — бензольная колонна; 8 — толуольная колонна; 9 — ксилольная колонна

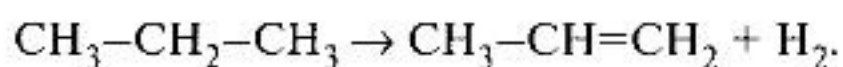
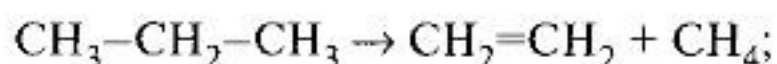
Смесь ароматических углеводородов разделяют четкой ректификацией с получением товарного бензола, толуола, этилбензола и *o*-ксилола. Изомеры *m*- и *n*-ксилола разделить ректификацией практически невозможно — для этого применяют низкотемпературную кристаллизацию, используя значительную разницу в их температуре замерзания (соответственно минус 47,9 °С и плюс 13,3 °С). Технологическая схема данного процесса довольно сложна, а использование холода существенно повышает экономические затраты, поэтому в последнее время низкотемпературную кристаллизацию заменяют десорбционным разделением на цеолитах. Таким образом в промышленности реализован процесс, именуемый «Парекс», который осуществляется в адсорбере с неподвижным слоем цеолита при температуре 150–180 °С и давлении 0,8–1,0 МПа. В качестве десорбента используют *n*-диэтилбензол. Экстракт, полученный после десорбции, представляет смесь *n*-ксилола и десорбента — *n*-диэтилбензола, разница в температурах кипения которых (138 °С и 183,6 °С соответственно) позволяет легко произвести отгонку. Десорбент циркулирует в замкнутом контуре: десорбция — отгонка — десорбция.

6.1.5. Производство низших олефинов пиролизом углеводородов

Низшие олефины (этилен и пропилен) — самые востребованные продукты нефтехимического синтеза. Наиболее многотоннажным является производство этилена; на его основе производят этиловый спирт, полиэтилен, стирол, винилхлорид, этиленоксид и др. Пропилен служит исходным сырьем в производстве изопропилового спирта, акрилонитрила, полипропилена, глицерина, изопропилбензола, *n*-бутилового спирта.

В настоящее время основным процессом получения низших олефинов является пиролиз углеводородного сырья, главной целью которого является производство этилена. Одновременно при пиролизе получают другие олефины — пропилен, бутилены и бутадиен. В этом же процессе образуются жидкие продукты (смола пиролиза), которые содержат и другие ценные углеводороды, такие как изопрен, циклопентадиен, бензол, толуол, ксилолы, стирол и нафталин.

Пиролиз представляет собой процесс глубокого расщепления углеводородного сырья под воздействием высоких температур. Парафиновые, нафтеновые и высшие олефиновые углеводороды термодинамически нестабильны при повышенных температурах. Первичные реакции расщепления парафинов могут идти в двух направлениях: разрыв цепи по связи C—C с образованием непредельного и предельного углеводородов и разрыв связей C—H (дегидрирование). Например, применительно к пропану можно записать следующие реакции образования олефинов:



Первое направление реакций термодинамически более вероятно, поскольку энергия разрыва связи C—C меньше, чем связи C—H.

Обе реакции протекают с поглощением теплоты и увеличением объема. Следовательно, им благоприятствуют высокие температуры и низкие давления. Понижение парциального давления углеводородов в процессе пиролиза достигается разбавлением исходного сырья водяным паром (см. разд. 3.2.7).

Вторичные реакции, протекающие при пиролизе, весьма многочисленны: изомеризация парафиновых цепей, нафтеновых циклов и алкильных групп алкилароматических углеводородов; циклизация и дегидроциклизация олефинов с шестью и более атомами углерода; циклизация диенов; полимеризация олефинов и диенов; конденсация ароматических углеводородов. В результате всех этих реакций образу-

ются многочисленные ценные вещества, входящие в состав пиролизной смолы. Вторичные реакции в противоположность реакциям расщепления идут с выделением теплоты и уменьшением объема, поэтому их протеканию способствует повышение давления и сравнительно невысокие температуры.

В настоящее время в качестве сырья пиролиза наиболее часто используют прямогонный бензин и бензин-рафинат. Условия процессов и выходы продуктов пиролиза бензинов при наиболее благоприятных режимах приведены в табл. 6.1.

Химико-технологическая система получения этилена включает следующие подсистемы (установки):

- пиролиз углеводородов;
- компримирование газа пиролиза;
- удаление тяжелых углеводородов;
- осушка газа пиролиза на цеолитах;
- разделение газа пиролиза (фракционирование);
- удаление сероводорода, диоксида углерода и ацетилена из газа пиролиза.

Таблица 6.1. Условия и состав продуктов пиролиза бензинов

Показатели	Прямогонный бензин	Бензин-рафинат
Интервалы выкипания сырья, °С	52–163	58–126
Температура пиролиза, °С	840	830
Подача водяного пара, % (мас.)	50	50
Время реакции, с	0,48	0,6
Выход, % (мас.)		
H_2	1,1	1,0
CH_4	15,4	13,7
C_2H_2	0,4	0,4
C_2H_4	26,4	26,4
C_2H_6	3,8	3,1
C_3H_4	0,6	0,4
C_3H_6	16,1	15,2
C_3H_8	0,5	0,5
C_4H_6	4,6	3,8
C_4H_8	4,6	7,0
C_4H_{10}	—	0,1
Продукты глубокого распада и уплотнения (пиролизная смола), % (мас.)	26,6	28,4



Рис. 6.6. Функциональная схема получения низших олефинов (этилена и пропилена):

1 – пиролиз; 2 – первичное фракционирование; 3 – компримирование; 4 – выделение тяжелых углеводородов; 5 – очистка пирогаза от сероводорода и диоксида углерода; 6 – сушка; 7 – охлаждение и выделение водорода; 8 – разделение газа пиролиза; 9 – очистка от ацетилена и разделение этана и этилена; 10 – очистка от метилацетилена и разделение пропана и пропилена

Функциональная схема ХТС производства этилена из бензина изображена на рис. 6.6. Бензин и рециркулирующий этан поступают на пиролиз. Продукты пиролиза (пирогаз) направляются на стадию первичного фракционирования, где легкая и тяжелая смолы отделяются от газа пиролиза. Последний направляется на компримирование (сжатие компрессором). Газ пиролиза очищают от сероводорода и диоксида углерода, одновременно отделяются тяжелые фракции (C_5 и выше). После осушки газ пиролиза поступает на разделение. В современных установках перед разделением газ подвергают глубокому охлаждению и выделяют водород и метан. Этан-этиленовая фракция подвергается очистке от ацетилена методом селективного гидрирования и разделяется на этилен с концентрацией 99,9% и этан. Последний возвращается на пиролиз.

Пропан-пропиленовая фракция подвергается разделению на пропан и пропилен. Пропан направляется на пиролиз или на получение

сжиженного бытового газа, а пропилен может поступать дальше на склад или на производство полипропилена или других нефтехимических продуктов.

Фракция C_4 направляется на специальные установки для выделения бутиленов и бутадиена.

При пиролизе бензинов образуется до 20–30% жидких продуктов (смолы пиролиза). На установках производства этилена мощностью 300 тыс. т/год (ЭП-300) это составляет до 250–300 тыс. т в год, что обуславливает необходимость комплексного использования смолы пиролиза для получения ценных продуктов. В настоящее время пиролиз рассматривается как один из основных источников бензола, ксилолов, циклопентадиена, циклопентена, изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, растворителей, сырья для производства технологического углерода. Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их получения и составляет около 20% от общего производства вышеупомянутых продуктов. Себестоимость пиролизного бензола в 1,3–1,5 раза ниже, чем при его получении каталитическим риформингом, получение этилена из бензина также обходится на 20–30% дешевле.

Легкая фракция смолы пиролиза (температура кипения менее 70 °C) содержит до 30% циклопентадиена и 10% изопрена, 7% бензола, 5% толуола, 2% ксилолов и около 1% стирола. Тяжелая смола (температура кипения более 190 °C) в своем составе имеет нафталин и конденсированные ароматические углеводороды. Переработка смолы пиролиза с выделением указанных веществ представляет самостоятельную, весьма сложную подсистему в ХТС получения этилена. Смолу пиролиза разделяют на фракции, каждая из которых затем подвергается переработке: из фракции C_5 извлекают изопрен и циклопентадиен; фракция, содержащая компоненты, температура кипения которых находится в интервале 70–130 °C, подвергается гидрированию, после чего из нее выделяют бензол, в том числе бензол, образовавшийся при гидродеалкилировании толуола. Из фракции с температурами кипения 130–190 °C после предварительного гидрирования выделяют ксилолы и сольвинит. Из этой же фракции получают и светлые полимерные смолы, которые находят применение как лаковые покрытия. Из тяжелой смолы можно выделить нафталин, получить мягчители для резины.

Схема переработки бензина на установке ЭП-300 приведена на рис. 6.7.

Пиролиз углеводородов осуществляют в трубчатых печах, представляющих собой змеевиковые реакторы с внешним обогревом. Установка пиролиза включает печной блок, состоящий из печей пиролиза бензина и этана, закалочных-испарительных аппаратов (ЗИА), узла до-

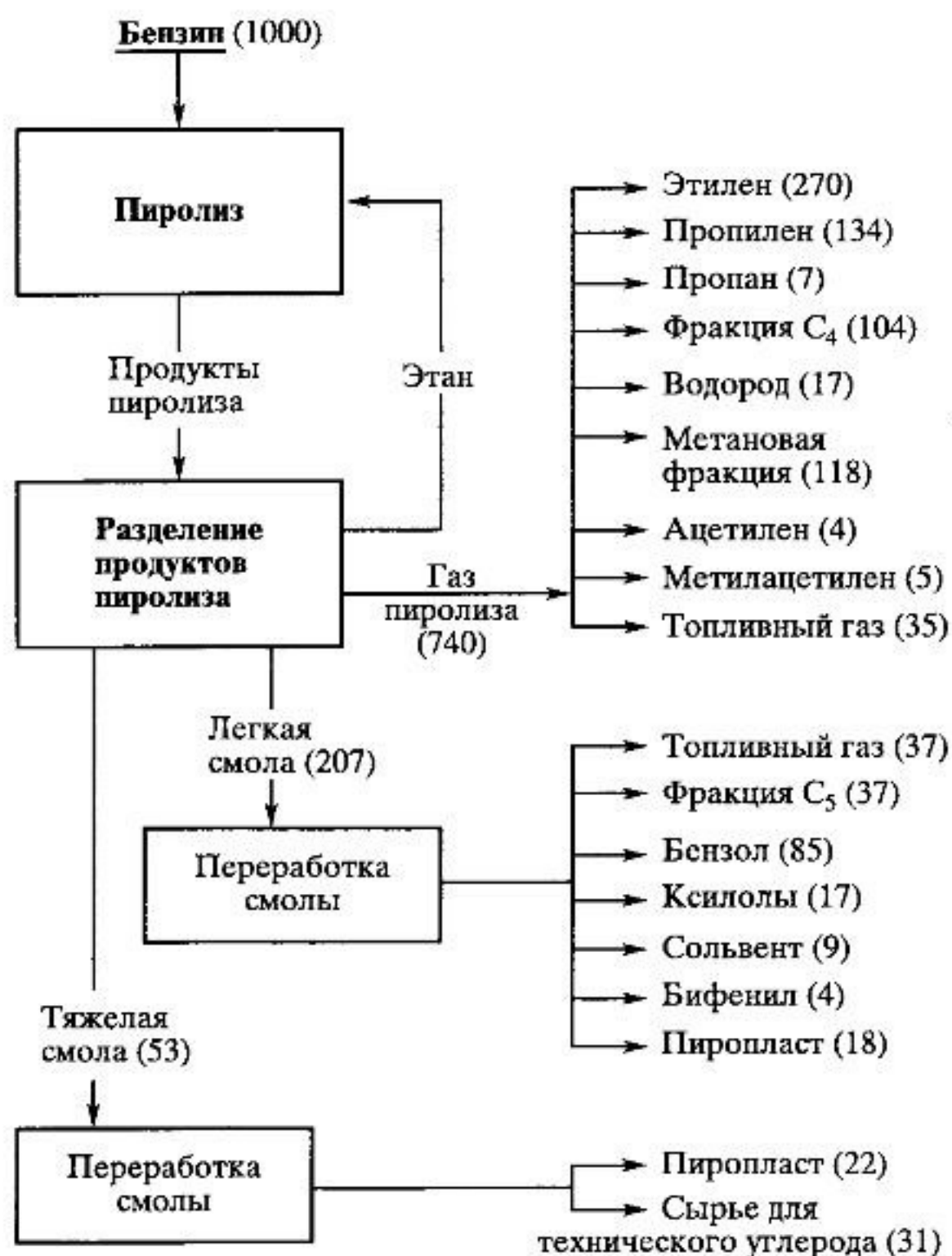


Рис. 6.7. Схема переработки бензина на установке пиролиза ЭП-300 (цифры в скобках — количество сырья и продуктов в тыс. т/г)

закалки пиролиза циркулирующим котельным топливом. Принципиальная схема печного блока представлена на рис. 6.8.

Бензин из сырьевых емкостей подается в теплообменники 3, где подогревается потоком циркулирующего котельного топлива до 120 °С. Подогретое сырье поступает в змеевики верхней низкотемпературной зоны конвекции печи 4, там нагревается до 157 °С и частично испаряется. На выходе из верхней конвекционной зоны бензин смешивается с водяным паром (паром разбавления), и смесь с температурой 185 °С поступает в зону высокотемпературной конвекции, где нагревается до

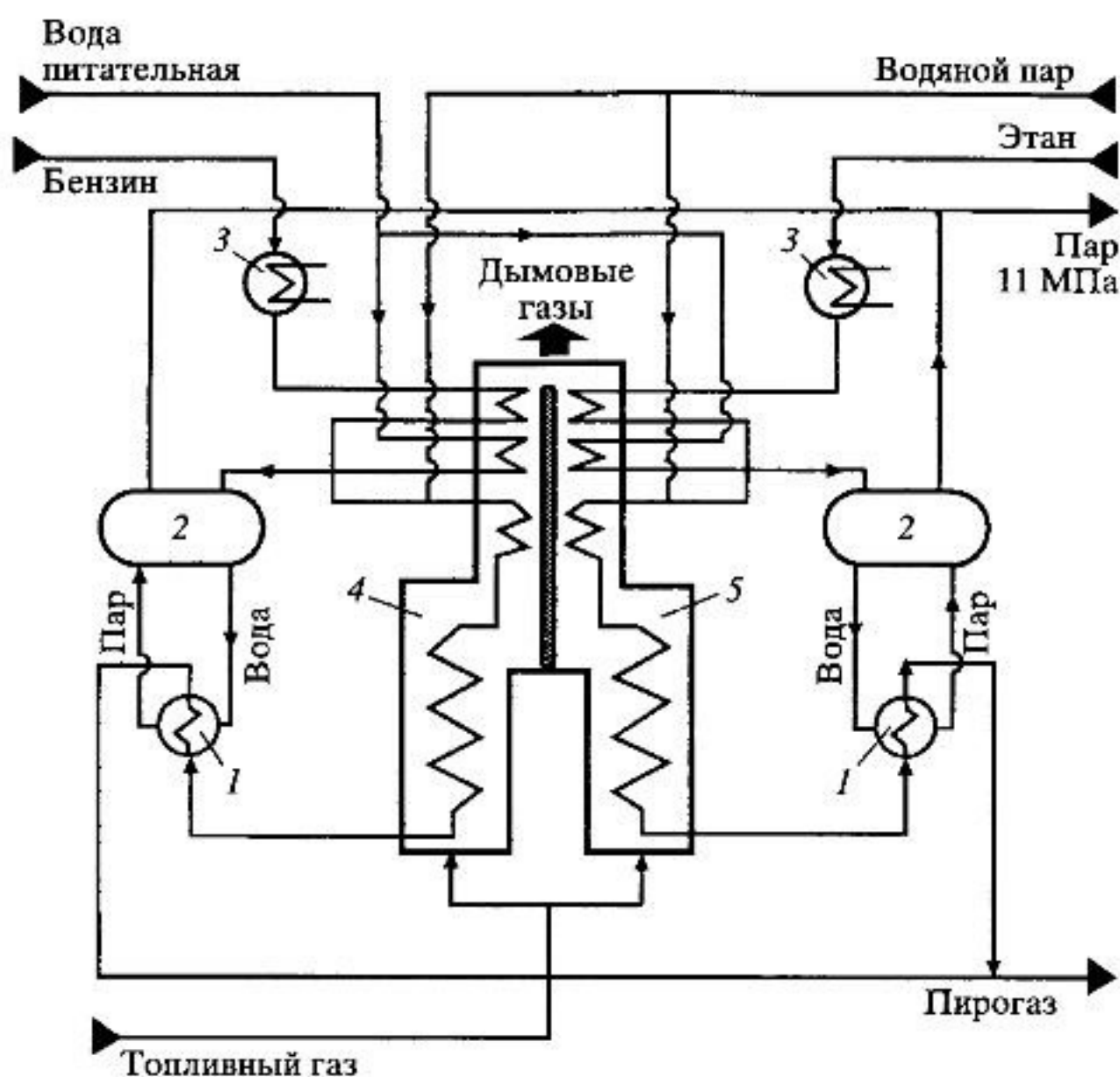


Рис. 6.8. Схема печного блока пиролиза:

1 — закалочно-испарительные аппараты; 2 — паросборник; 3 — теплообменники; 4 — печь пиролиза бензина; 5 — печь пиролиза этана

545 °С и затем направляется в зону радиации для осуществления пиролиза при 830–850 °С.

Этановая фракция, выделяемая из продуктов пиролиза в отделении газоразделения, подогревается в теплообменнике 3 водяным паром до 60 °С и поступает на пиролиз в печь 5, где смешивается с водяным паром разбавления. Количество пара разбавления составляет 50–60% от расхода бензина и 30–40% от расхода этана.

Образующиеся в результате пиролиза газы (пирогазы) проходят закалочно-испарительный аппарат — теплообменники 1, где происходит закалка и охлаждение до 350–450 °С. Вырабатываемый при этом пар используется для привода паровых турбин компрессоров пирогаза.

Экономичность этиленового производства в большой степени зависит от тепловой эффективности пиролизной установки. Полезной является теплота, идущая на компенсацию эндотермического эффек-

та реакций разложения. Следовательно, тепловой КПД процесса η можно выразить следующим образом:

$$\eta = Q_p / Q_{\text{общ}},$$

где Q_p — теплота разложения углеводородов; $Q_{\text{общ}}$ — суммарное тепло, затраченное на нагрев всех технологических потоков установки.

Значение $Q_{\text{общ}}$ определим из расхода топлива, затрачиваемого на нагрев всех технологических потоков установки, и теплоты, внесенной с паром разбавления:

$$Q_{\text{общ}} = BQ_n + \Delta h_{\text{пр}} G_{\text{пр}},$$

где B — расход топлива на печи пиролиза; Q_n — низшая теплота сгорания топлива; $\Delta h_{\text{пр}}$, $G_{\text{пр}}$ — изменение энтальпии и расхода пара разбавления ($\Delta h_{\text{пр}} G_{\text{пр}}$ — количество внесенной теплоты).

Значение КПД установки составляет $\eta = 0,16$.

Тепловую эффективность пиролиза можно повысить использованием теплоты (регенерацией) пирогаза, которое в данном случае представляет вторичные энергетические ресурсы установки (см. разд. 5.6.4 и 5.6.5). С учетом этого, КПД установки

$$\eta' = (Q_p + Q_{\text{рег}}) / Q_{\text{общ}},$$

где $Q_{\text{рег}}$ — регенерированная теплота.

При использовании теплоты пирогаза в закалочном-испарительном аппарате для выработки пара высокого или среднего давления, используемого для охлаждения продуктов пиролиза с 850 до 400 °С, КПД установки значительно повышается: $\eta' = 0,44$.

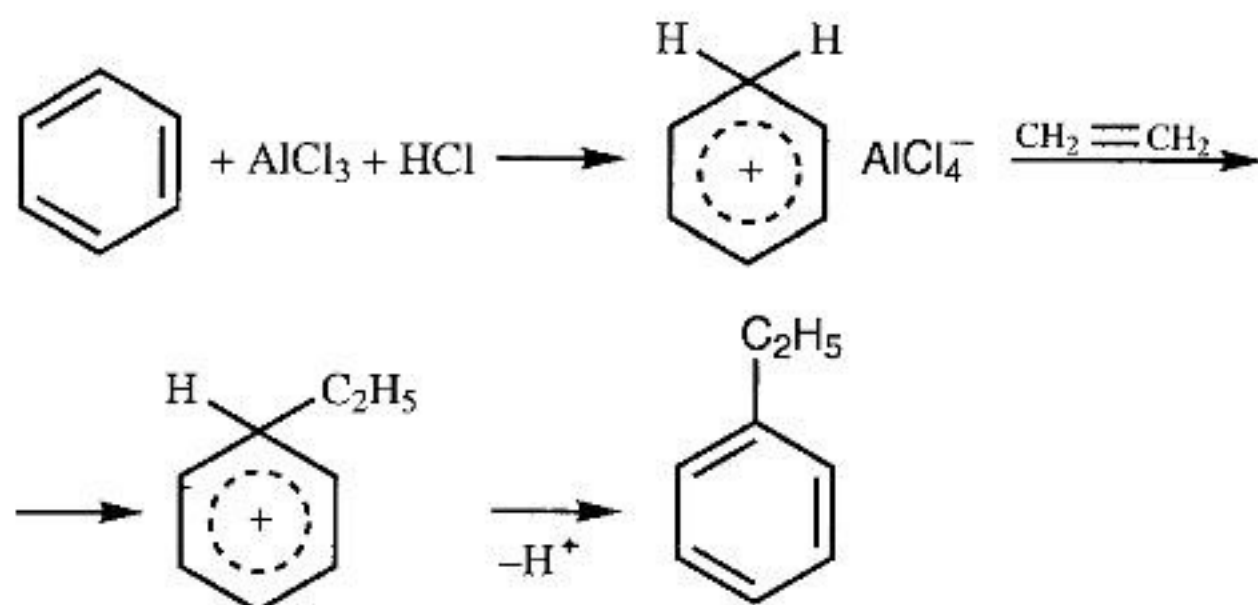
На каждый килограмм пиролизуемого бензина расходуется 0,13 кг топлива и образуется 1,6 кг водяного пара. Если же полезно использовать и теплоту уходящих дымовых газов, тепловой КПД установки пиролиза возрастает до $\eta = 0,53$.

Приведенные данные позволяют убедиться в том, что с помощью утилизации теплоты технологических потоков и продуктов сгорания топлива возможно достигнуть существенного увеличения тепловой эффективности установок.

6.1.6. Производство этилбензола и диэтилбензола

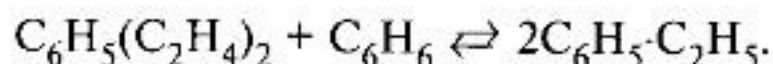
Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$ в промышленности используют в основном как сырье для синтеза стирола. Большую часть этилбензола получают алкилированием бензола этиленом и значительно меньшее его количество выделяют сверхчеткой ректификацией из продуктов риформинга прямогонного бензина.

Реакция алкилирования может протекать как в газовой, так и в жидкой фазах. В настоящее время наиболее широко распространен жидкофазный процесс с хлористым алюминием в качестве катализатора. Последний готовят отдельно растворением хлористого алюминия в бензоле при добавлении хлористого водорода или хлористого этила (промоторы); образуется катализаторный комплекс, который периодически вводят в реактор алкилирования, где он взаимодействует с этиленом:



Алкилирование осложнено побочными реакциями (крекинг, полимеризация). В результате одной из них происходит образование полиалкилированных ароматических углеводородов, что приводит к содержанию в продуктах реакции смеси моно-, ди-, три-, тетра- и более тяжелых этилбензолов. Выбирая оптимальное соотношение бензола и этилена в исходном сырьевом потоке, можно получить максимальный выход моноэтилбензола, однако совсем исключить образование полиэтилбензолов нельзя.

Реакция алкилирования обратима, поэтому полиалкилбензолы под влиянием хлористого алюминия реагируют с бензолом, образуя этилбензол:



Реакция переалкилирования способствует фактически полному превращению этилена и бензола, поступающим в реактор, в этилбензол. Равновесные количества алкилбензолов в зависимости от мольного соотношения бензола и этилена представлены в табл. 6.2.

На процессы алкилирования и переалкилирования оказывают влияние следующие главные факторы: концентрация катализатора (хлористый алюминий) и промотора (HCl), температура, время контакта, мольное соотношение этилена и бензола, давление.

Таблица 6.2. Термодинамически равновесный состав реакционной массы в процессе алкилирования бензола этиленом

Мольное соотношение $C_2H_4 : C_6H_6$	Содержание в алкилате, % (мас.)				
	бензола	этилбензола	диэтилбензола	триэтилбензола	тетраэтилбензола
0,2:1	75,6	22,9	1,48	0,02	—
0,4:1	56,0	38,0	5,8	0,20	—
0,6:1	40,6	46,8	11,7	0,72	0,02
0,8:1	28,6	50,1	19,8	1,77	0,09
1,0:1	19,6	49,3	27,1	3,57	0,25

Технологические схемы действующих производств не имеют принципиальных различий; одна из них показана на рис. 6.9. В ней можно выделить реакционный узел (аппараты 1, 2) и системы выделения продукта ректификацией (колонны 7), подготовки свежего (6) и нейтрализации отработанного (3) катализатора, очистки хвостовых газов (4, 5).

Процесс алкилирования бензола этиленом проводится в полном реакторе колонного типа в режиме барбатажа. Одновременно с алкили-

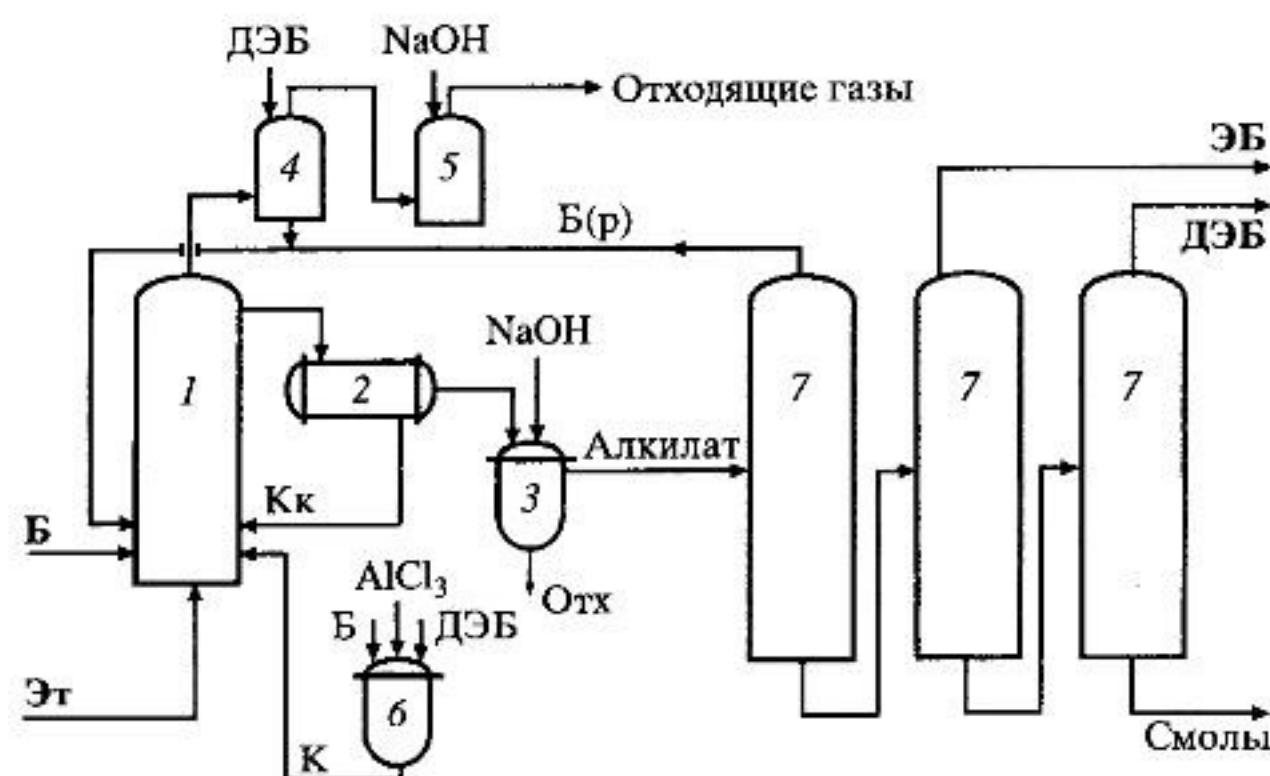


Рис. 6.9. Схема процесса алкилирования бензола этиленом:

1 — реактор алкилирования; 2 — отстойник; 3 — узел промывки алкилата; 4 — узел конденсации и абсорбции бензола из хвостовых газов; 5 — нейтрализатор хвостовых газов; 6 — реактор приготовления катализатора; 7 — ректификационные колонны; потоки: Б — бензол; Б(р) — рециркулирующий бензол; Эт — этилен; ЭБ — этилбензол; ДЭБ — диэтилбензол на абсорбцию и приготовление катализатора; К — катализатор; Кк — катализаторный комплекс (рецикл); Отх — отходы нейтрализации катализаторного комплекса

рованием осуществляется и реакция переалкилирования полиэтилбензолов. В реактор вводятся потоки бензола, полиэтилбензолов, свежего и рециркулирующего катализаторного комплекса и газообразного олефина. Отвод теплоты реакции осуществляют за счет отвода испаряющегося бензола с последующей его конденсацией и рециркуляцией. Температура процесса составляет $80-130^{\circ}\text{C}$, и ее поддерживают регулированием давления в реакторе ($0,1-0,6\text{ МПа}$), от которого зависит температура испарения.

Катализаторный комплекс в реакционной смеси растворен частично, и поэтому присутствует также в виде отдельной фазы. В ней образуются более сложные комплексы, не активные в реакции алкилирования. При недостаточно интенсивном перемешивании смесь, состоящая из фазы комплекса и реагентов, может расслаиваться в реакторе (комплекс почти вдвое тяжелее алкилата), что отрицательно сказывается на эффективности процесса — ухудшается растворение активной части комплекса в реакционной смеси, большая часть активного комплекса переходит в неактивный вид, накапливаются полимерные образования. Поэтому барбатаж этилена как способ перемешивания должен быть организован таким образом, чтобы исключить застойные зоны в реакторе (см. разд. 4.9.4) и обеспечить хорошее растворение активной части катализатора в реакционной смеси. Для этого был разработан алкилатор, схема которого показана на рис. 6.10, а. В нем газ распределяется по сечению реактора через множество маленьких форсунок. Свежий бензол и катализатор вводят через отдельный штуцер в

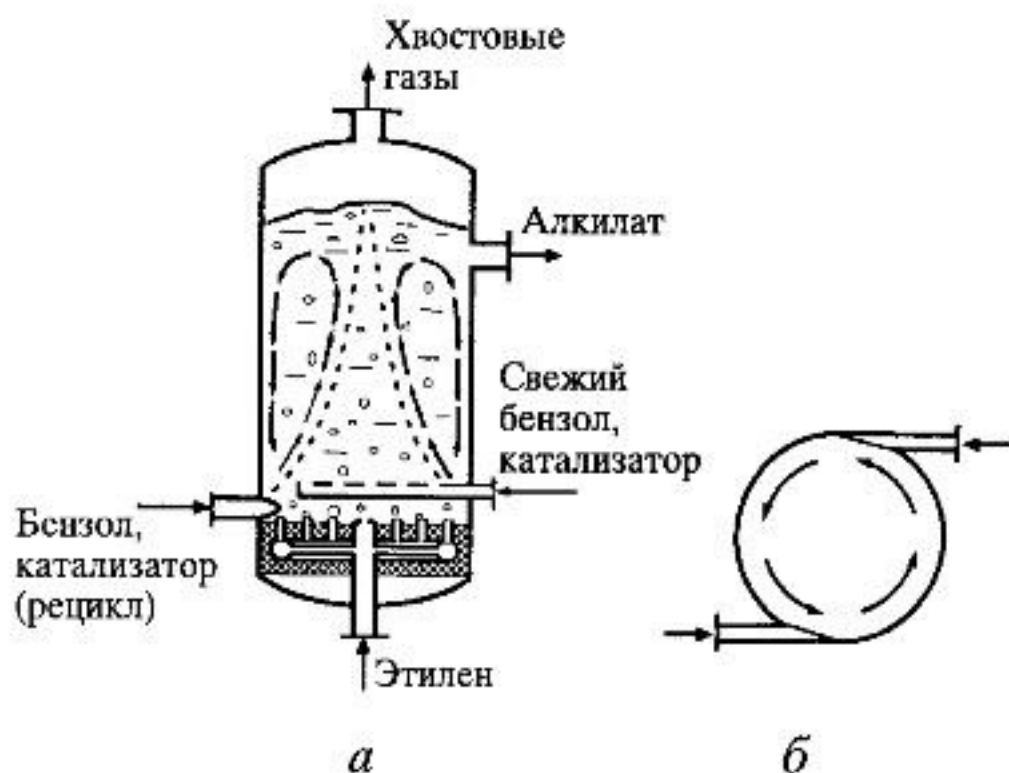
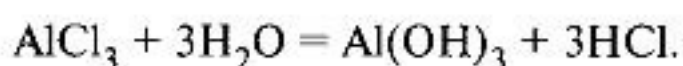


Рис. 6.10. Реактор алкилирования бензола этиленом:
а — общий вид; б — схема ввода рециркулирующего потока

середину газового потока этилена, тем самым, обеспечивая быстрое диспергирование и интенсивный контакт реагентов. Рециркулирующие бензол и катализаторный комплекс вводят по касательной вдоль корпуса (рис. 6.10, б), что препятствует образованию застойных зон у днища реактора. Более чистый алкилат отбирается из верхней части реактора и отстаивается от катализаторного комплекса (2 на рис. 6.9), который затем возвращают в реакционную зону.

Время контакта в реакторе при заданной температуре определяется скоростью наиболее медленного процесса — переалкилирования. При 130 °С оно составляет около 60 мин. В этих условиях обеспечивается полная конверсия этилена и достигается равновесный состав реакционной смеси, который зависит от исходного соотношения реагентов. Обычно используют мольное соотношение этилен : бензол = 1 : (2÷3). При этом реакционная масса, выраженная в мас. %, имеет следующий состав: бензол — 45÷56; этилбензол — 36÷41; полиалкилбензолы — 8÷12. Расход бензола на тонну этилбензола составляет 0,8 т, этилена — 0,26 т, хлористого алюминия — 4÷6 кг. Съем этилбензола с единицы реакционного объема достигает 200 кг/(м³·ч).

Снижение активности катализаторного комплекса при его рециркуляции происходит ввиду накопления в нем тяжелых углеводородов и смол. Это не только снижает выход этилбензола, но и повышает расход катализатора AlCl₃. В результате с установки приходится выводить большое количество катализаторного комплекса, который разлагают водой:



Образующийся при этом углеводородный слой смешивают с кислым алкилатом, а водный слой выводят из системы.

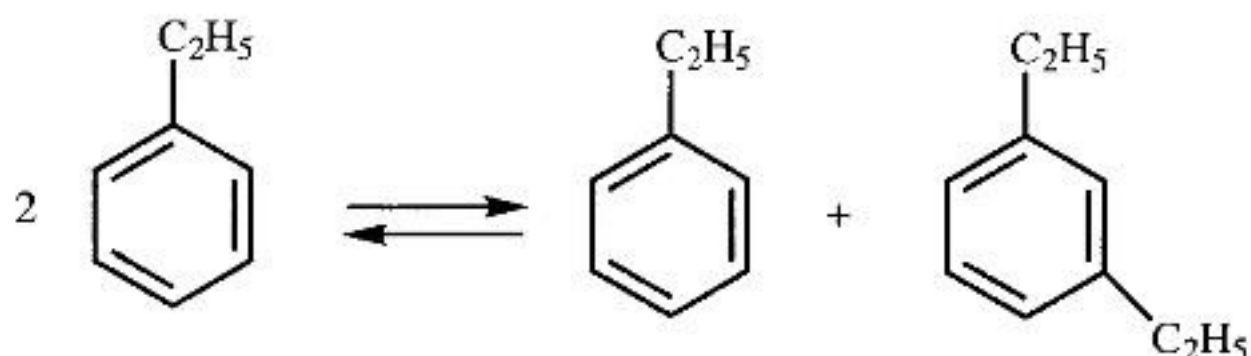
Такая обработка продуктов реакции приводит к образованию большого количества сточных вод (10–12 м³ на 1 т этилбензола). Кроме того, выделяющийся в процессе разложения катализаторного комплекса хлористый водород вызывает коррозию аппаратуры и трубопроводов и приводит к необходимости использовать дорогостоящие сплавы.

Очистка сточных вод включает ряд последовательных операций. Сначала из воды выводят органические примеси, затем добавляют известковое молоко и полиакриламид. Скоагулировавший осадок обезвоживают на фильтр-прессах и отправляют на утилизацию. Осветленную воду выводят на установку биохимической очистки или передают на восполнение потерь воды в другие производства (производство стирола).

Разделение алкилата осуществляют на трехколонном ректификационном агрегате. Порядок отгонки компонентов проводится по порядку повышения их температур кипения (см. разд. 5.7.2): в первой колонне отгоняют непрореагировавший бензол, во второй — этилбензол, в третьей — отделяют полиалкилбензолы от смолы.

Разработан процесс гомогенного высокотемпературного (выше 420 К) алкилирования бензола этиленом. Характерной особенностью этого процесса является очень малый расход катализатора, который используется однократно и затем выводится из системы. В виду этого в данном процессе понижена коррозионность реакционных сред, поэтому аппараты изготовлены из углеродистой стали, покрытой торкретбетоном.

Диэтилбензол $C_6H_4(C_2H_5)_2$ получают диспропорционированием этилбензола:



В результате реакции образуется не только показанный *m*-диэтилбензол, а равновесная смесь изомеров *o*-, *m*- и *p*-диэтилбензолов в соотношении при 400 К 0,28 : 0,51 : 0,21 соответственно. Равновесное превращение диэтилбензола равно 0,37. Образуются также полиалкилбензолы.

Схема синтеза включает две основные стадии, сосредоточенные в реакционном узле и системе разделения (рис. 6.11).

Катализаторный комплекс аналогичен комплексу для алкилирования бензола и обладает теми же недостатками — расслоение с реакционной средой, дезактивация алкилбензолами. Длительное нахождение комплекса в реакторе и недостаточно интенсивное перемешивание ухудшают процесс и качество продукта. С другой стороны, необходимое время пребывания реакционной смеси в реакторе смешения составляет более 50 мин, а применение рецикла в системе из-за непрерывного испарения бензола еще больше увеличивает это время. Все это приводит к повышенному образованию полиалкилбензолов.

Равновесие же может быть достигнуто практически за 8–12 мин (в зависимости от концентрации катализатора и температуры). Это можно реализовать в режиме идеального вытеснения в реакторе в виде трубы. Поскольку течение в нем довольно медленное (около 1 см/с при длине реактора 12–15 м), поток легко расслаивается — образуются паровая фаза и две жидкие. Специальные вставки-смесители, образующие так называемый статический смеситель, предотвращают расслаивание, и в реакторе движется хорошо перемешанный парожидкостной поток. Тем самым предотвращается образование заметных количеств полиалкилбензолов, и выход диэтилбензола увеличивается на 6–7%. Для уменьшения дезактивации катализаторного комплекса кубовая

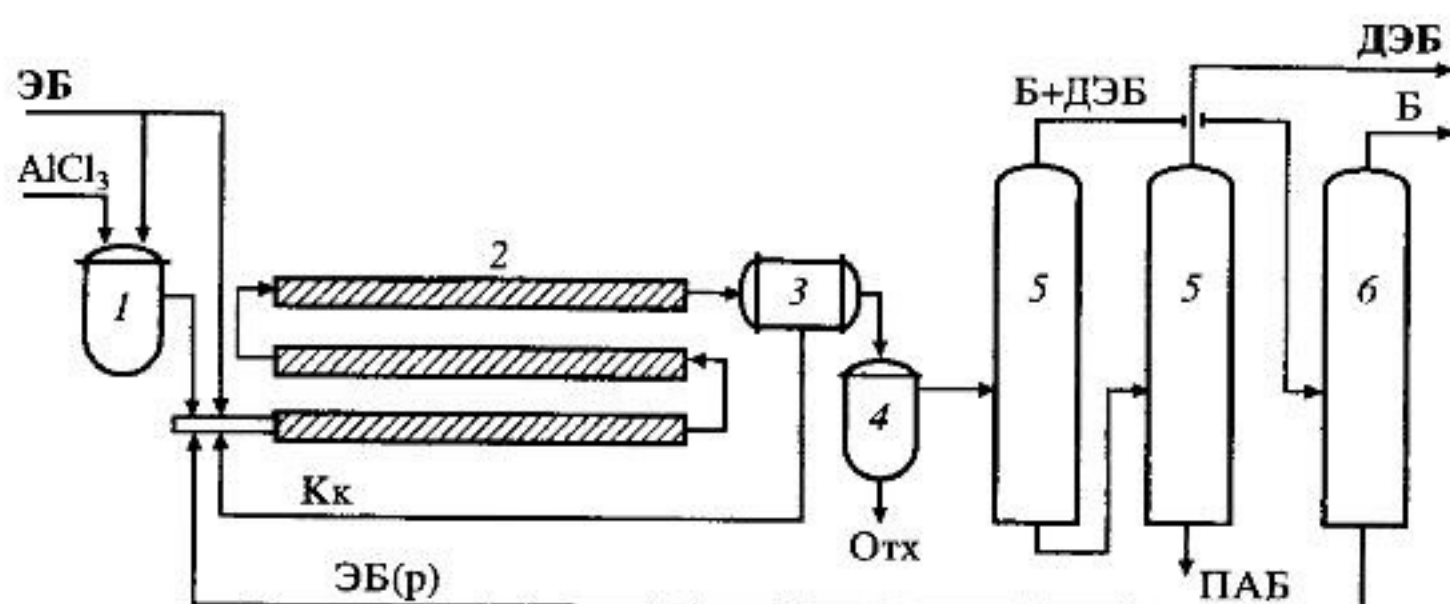


Рис. 6.11. Схема синтеза диэтилбензола диспропорционированием этилбензола: 1 — реактор приготовления катализатора; 2 — трубчатый реактор; 3 — отстойник; 4 — узел отмывки катализатора; 5 — ректификационные колонны; 6 — колонна выделения и осушки бензола; потоки: ЭБ(р) — рециркулирующий этилбензол; ПАБ — полиалкилбензолы (остальные обозначения потоков те же, что и на рис. 6.9)

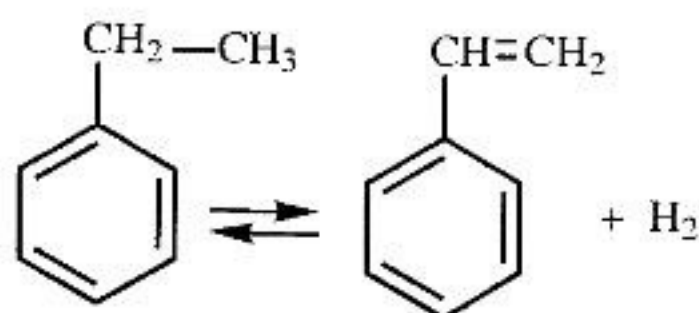
жидкость с содержанием полиалкилбензолов не выше 12–14% из первой колонны системы разделения возвращается в реактор.

Хорошо рассчитанная бензольная ректификационная колонна с некоторыми усовершенствованиями позволяет получить еще один ценный продукт — бензол высокой чистоты.

6.1.7. Производство стирола

Стирол $C_6H_5C_2H_3$ — один из важнейших продуктов нефтехимии, сырье для получения многочисленных полимеров (полистирол, синтетический каучук) и сополимеров (ударопрочный полистирол на основе акрилонитрила и бутадиена). Производство стирола относится к крупнотоннажным, единичная мощность современных агрегатов составляет 150–300 тыс. т стирола в год. Основным промышленным способом производства стирола в настоящее время является дегидрирование этилбензола.

Дегидрирование этилбензола в стирол протекает по реакции:



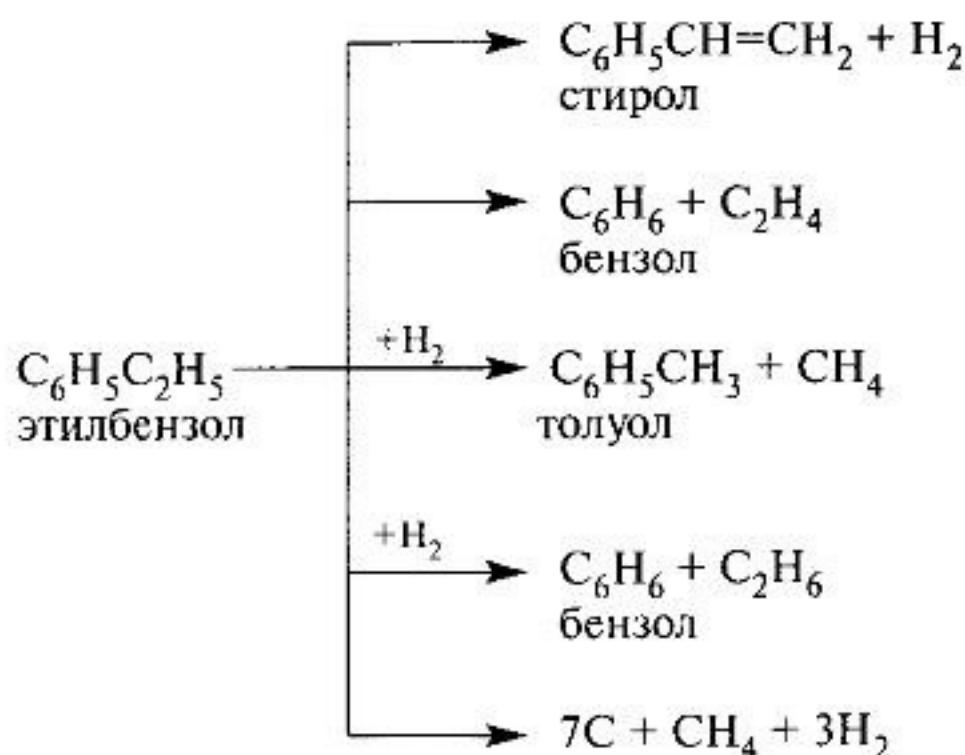
Реакция — эндотермическая и протекает с увеличением объема. Соответственно повышение температуры и снижение парциального давления углеводорода приводит к увеличению степени превращения этилбензола в стирол. При постоянном давлении 0,1 МПа влияние температуры дегидрирования на равновесную степень превращения x_p выглядит следующим образом:

T, K	700	800	900	1000
x_p	0,055	0,21	0,53	0,83

Для увеличения глубины превращения сырье разбавляют водяным паром, что эквивалентно снижению давления реагирующей смеси (см. разд. 3.2.7). Ниже приведено изменение равновесной степени дегидрирования этилбензола в стирол x_p при 900 К в зависимости от разбавления водяным паром:

Мольное соотношение $H_2O : C_6H_5CH=CH_2$..	0	5	10	20
x_p	0,53	0,77	0,85	0,90

В промышленности используют разбавление водяным паром в соотношении пар : газ = (15–20) : 1 и реакцию проводят при температуре 830–900 К с использованием катализаторов на основе оксида железа, включающих добавки калия и хрома. В ходе дегидрирования этилбензола, кроме образования целевого продукта протекают также побочные превращения:



Избирательность по стиролу составляет около 98%. Из-за протекания последней реакции в предоставленной выше схеме превращения

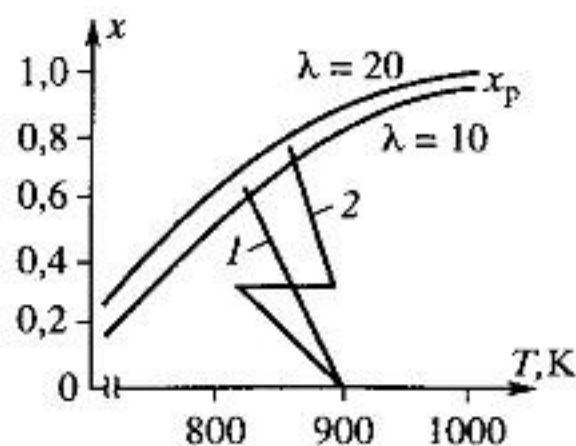
на катализаторе образуются углистые отложения. Водяной пар, подаваемый на разбавление, не только сдвигает равновесие, но и газифицирует углистые отложения на поверхности катализатора (см. разд. 3.2.4). Протекает непрерывная регенерация катализатора, и срок его службы составляет 1,5–2 года.

Обратимую эндотермическую реакцию проводят адиабатически в неподвижном слое катализатора. Диаграмма « $T-x$ » такого процесса показана на рис. 6.12 (линия 1). Проведение процесса в двухслойном реакторе с распределением пара между слоями (линия 2 на рис. 6.12) позволяет увеличить степень превращения, а использование реактора с радиальными слоями катализатора (см. разд. 5.6.8) существенно сокращает его гидравлическое сопротивление. Реакционная смесь после реактора поступает на разделение. Теплоту реакционной смеси регенерируют.

На рис. 6.13 приведена технологическая схема дегидрирования этилбензола. Исходный этилбензол смешивается с рецикловым, возвращаемым с установки ректификации, и с водяным паром и испаряется в теплообменнике 2. Пары перегреваются в теплообменнике 4 до 500–520 °С, причем испаритель 2 обогревается дымовыми газами, а перегреватель 4 – контактным газом, выходящим из реактора 3. Перед реактором пары этилбензола еще раз смешиваются с перегретым водяным паром с температурой 700–730 °С, который генерируется в пароперегревательной печи 1, где сжигается топливо из заводской сети и водородсодержащий газ из отделения дегидрирования. Таким образом, температура смеси на входе в слой катализатора достигает 600–640 °С, а на выходе понижается на 50–60 °С вследствие протекания эндотермической реакции дегидрирования. Теплота контактных газов последовательно рекуперируется в теплообменнике 4 и котле-утилизаторе 5. Насыщенный водяной пар из котла-утилизатора используется для разбавления этилбензола. Контактный газ поступает в пенный аппарат 6, где дополнительно охлаждается до 102 °С и очищается от катализаторной пыли. Охлаждение и конденсация воды и углеводородов из контактного газа проходит в воздушном холодильнике 7,

Рис. 6.12. Диаграмма « $T-x$ » реакции дегидрирования этилбензола:

x_p – равновесные степени превращения; λ – соотношение пар : газ; 1 – режим процесса в однослойном реакторе; 2 – режим процесса в двухслойном реакторе



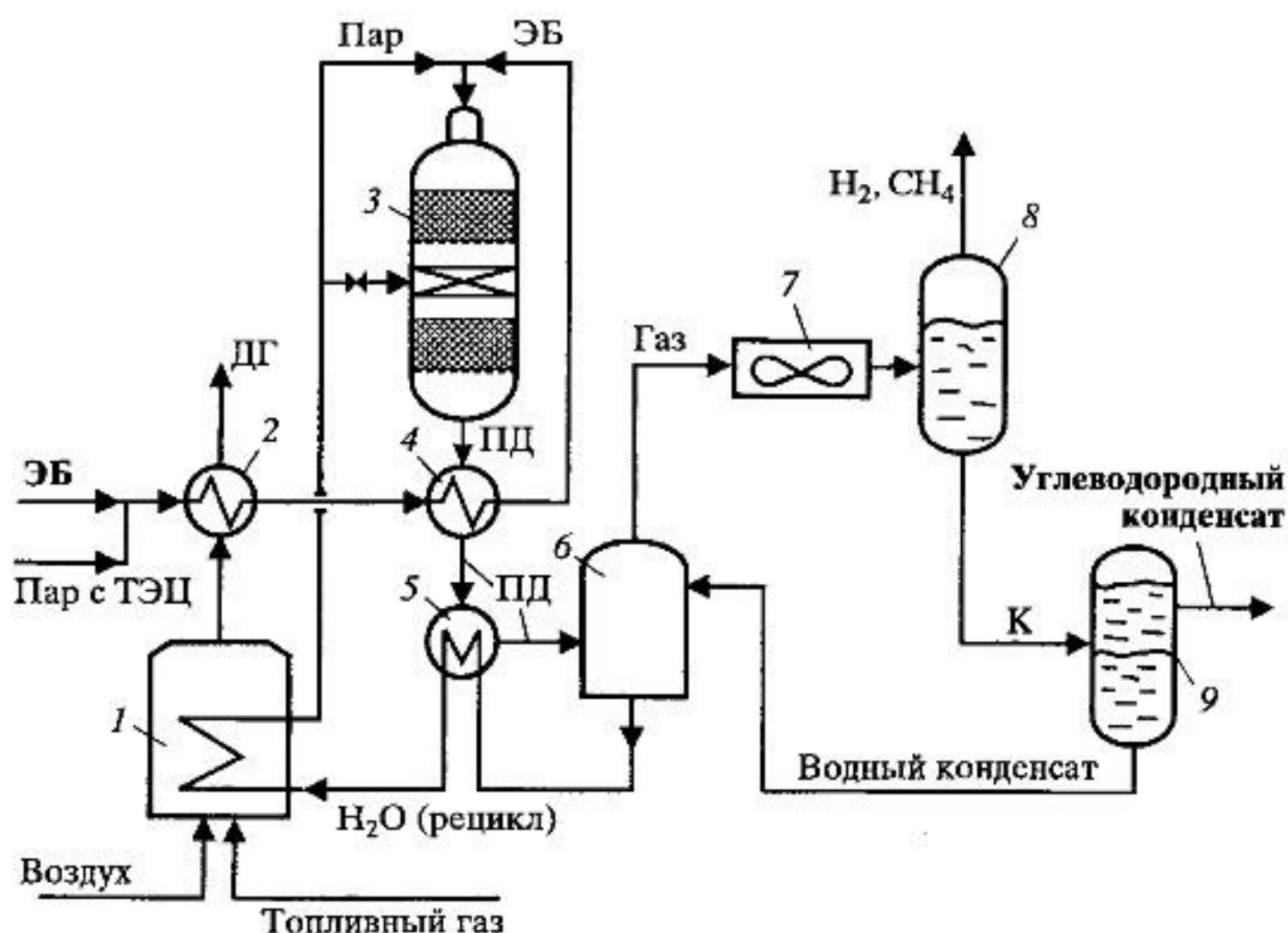


Рис. 6.13. Схема дегидрирования этилбензола в стирол:

1 – пароперегревательная печь; 2 – испаритель этилбензола; 3 – реактор дегидрирования; 4 – подогреватель этилбензола; 5 – подогреватель воды; 6 – пенный аппарат; 7 – воздушный холодильник; 8 – сепаратор; 9 – разделитель фаз; потоки: ЭБ – этилбензол (свежий и рецикл); H₂, CH₄ – горючие газы в топливную сеть; ДГ – дымовые газы; К – конденсат; ПД – продукты дегидрирования

и далее – в водяном и рассольном конденсаторах (на схеме не показаны). В сепараторе 8 газообразные продукты реакции отделяются как горючие ВЭР. Углеводороды отделяют от воды в разделителе фаз 9 и направляют на ректификацию. Водный слой поступает в пенный аппарат 6, и после очистки от растворенных углеводородов (на схеме не показано) подается на питание котла-утилизатора 5 и далее – в рецикл. Избытки воды направляют на биологическую очистку.

Углеводородный конденсат содержит следующие продукты реакции:

	Содержание, % (мас.)	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Бензол (Б)	~2	80,1
Толуол (Т)	~2	110,6
Этилбензол (ЭБ)	38	136,2
Стирол (Ст)	58	146,0

Здесь же приведены температуры кипения $T_{\text{кип}}$ компонентов. Схема разделения конденсата, приведенная на рис. 6.14, построена в соответствии с правилами разделения многокомпонентной смеси (см. разд. 5.7.2). Этилбензол и стирол — близки кипящие жидкости, поэтому сначала от них в колонне 1 отделяют бензол и толуол, которые в свою очередь разделяют в колонне 2. Этилбензол отделяют от стирола в колонне 3 и возвращают на дегидрирование как рецикл. Стирол проходит дополнительную очистку в ректификационной колонне 4. Поскольку он легко димеризуется, то очистку проводят под разрежением при температуре не выше 120°C и с добавлением ингибитора — серы. Кубовые остатки ректификации стирола (КОРС) можно регенерировать, как описано в разделе 5.6.7.

Невысокое значение теплового КПД в промышленных агрегатах дегидрирования этилбензола, как правило, не превышающее 28–33%, обусловлено необратимыми энергетическими потерями, многократной конденсацией и испарением водяного пара, утилизацией теплоты во многих теплообменниках, потерями теплоты конденсации паров воды и углеводородов в окружающую среду с потоком воздуха в воздушных конденсаторах и с оборотной водой.

Значительно улучшить использование энергетического потенциала процесса можно в энерготехнологической системе. Пример такой системы в производстве стирола интересен тем, что он вытекает из физико-химического анализа условий реакции дегидрирования. Как было отмечено выше, разбавление этилбензола водяным паром преследует две цели: сдвиг равновесия реакции вправо и создание условий непрерывной регенерации катализатора. Так как сам водяной пар в ре-

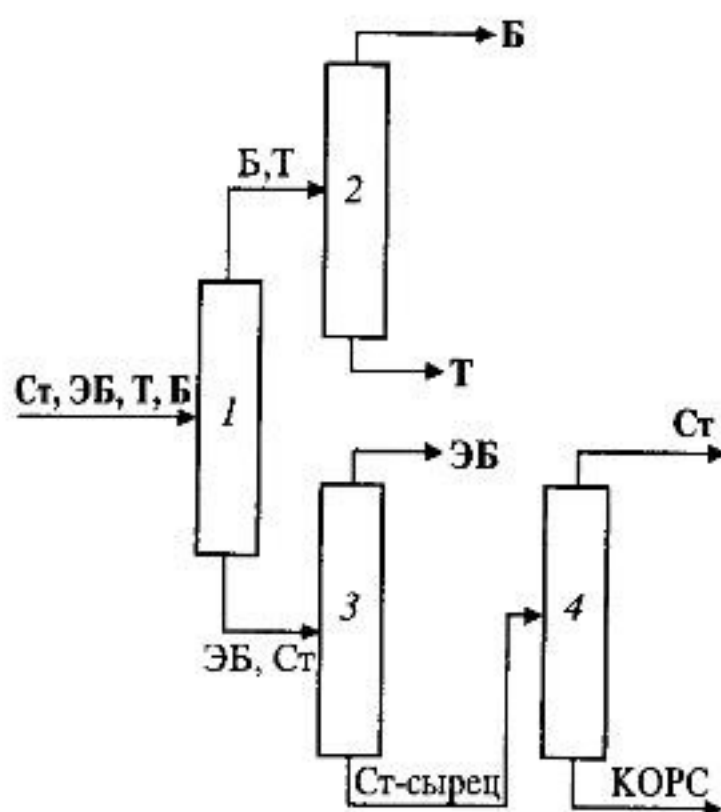


Рис. 6.14. Схема ректификационного выделения и очистки стирола:

Б — бензол; Т — толуол; ЭБ — этилбензол; Ст — стирол; КОРС — кубовые остатки ректификации стирола; 1–4 — ректификационные колонны. Пояснение см. в тексте

акции не участвует, его приходится получать испарением воды и затем отделять от продуктов реакции конденсацией. Несмотря на регенерацию теплоты потоков, из-за термодинамической необратимости процессов испарения, нагрева, охлаждения и конденсации энергетический потенциал используется далеко не полностью.

Такое же влияние на процесс, как и водяной пар, может оказать и другой компонент, например, CO_2 . Благодаря инертности в реакции, он может быть разбавителем и способен регенерировать катализатор, взаимодействуя с углистыми отложениями. Получают CO_2 сжиганием топливного газа. Продукты горения служат энергоносителем системы. Такое добавочное свойство разбавителя позволяет создать энерготехнологическую схему производства стирола, основная часть которой показана на рис. 6.15.

Природный газ сжигают в печи 1, а горючие газы, образующиеся в технологическом процессе, — в каталитическом реакторе-окислителе 2.

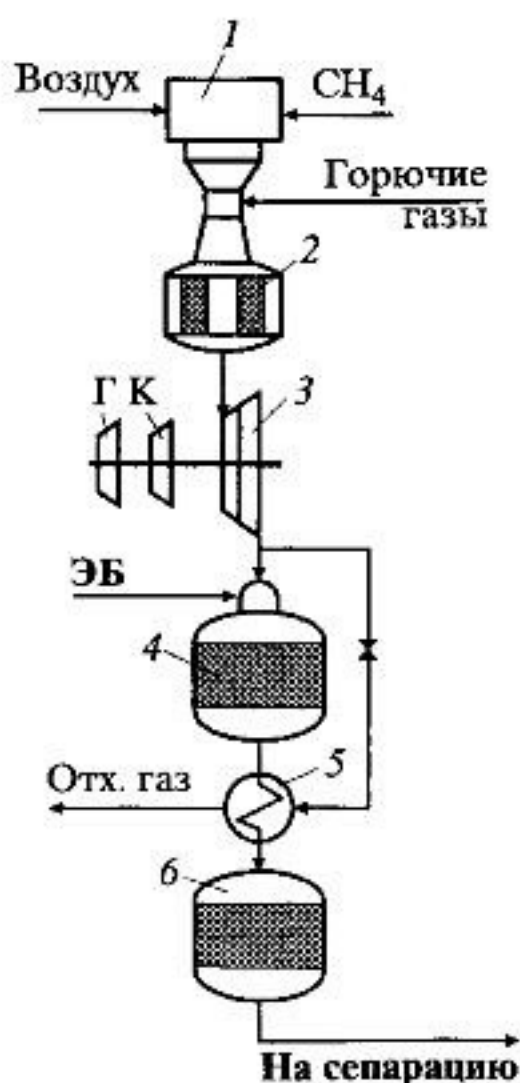


Рис. 6.15. Энерготехнологическая схема производства стирола:

1 — топка; 2 — реактор-окислитель; 3 — газовая турбина; 4, 6 — реакторы дегидрирования; 5 — теплообменник; К — компрессор; Г — генератор

Образующаяся смесь газов с температурой 1320 К направляется в газовую турбину 3 для привода компрессора и выработки энергии. Далее газы с температурой 1020 К смешиваются с этилбензолом в соотношении традиционном для процесса с паром и направляются в реакционный узел, состоящий из двух реакторов (4, 6). Промежуточный нагрев реагирующей смеси осуществляют в теплообменнике 5 горячими газами. Образующиеся продукты направляются в систему сепарации; схема последней отлична от ХТС с использованием водяного пара, поскольку компоненты сепарируемой смеси различаются. В данном случае это не принципиально. В системе сепарации горючие газы возвращаются в энергоузел системы, а углеводородная смесь направляется на ректификацию. В энерготехнологической схеме есть еще ряд узлов — для нагрева этилбензола, воздуха, топливного газа, использующих регенерацию теплоты нагретых пото-

ков, необходимость которых обоснована сбалансированием тепловых потоков всей ХТС. На рис. 6.15 они не приведены, поскольку все внимание здесь обращено на основную часть энерготехнологического узла. Приведенная схема дегидрирования этилбензола позволяет увеличить энергетический КПД почти вдвое — до 70%.

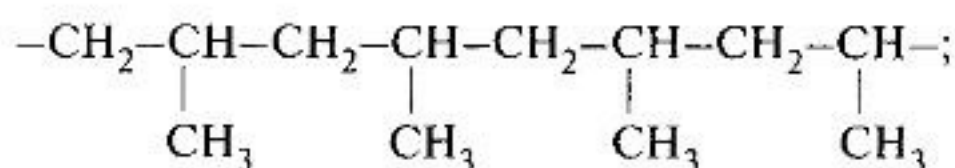
6.1.8. Производство полиолефинов и полистирола

Среди выпускаемых промышленностью полимерных материалов огромное значение имеют полиэтилен и полипропилен. Удачное сочетание механической прочности, химической стойкости, хороших диэлектрических показателей, низкой газо- и влагопроницаемости, а также легкость переработки в изделия всеми известными способами, низкая стоимость и доступность сырья позволили этим полиолефинам занять первое место в мире среди продуктов химической промышленности.

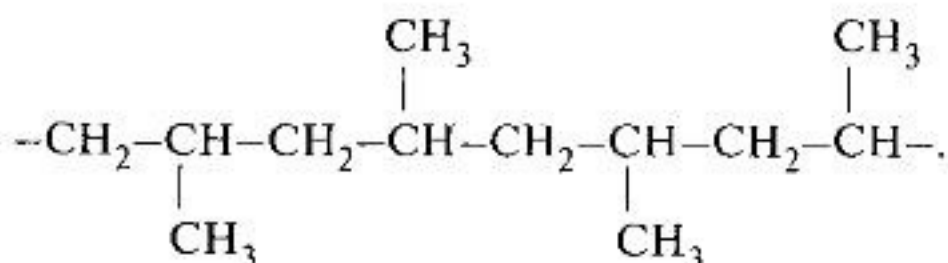
Полипропилен $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ представляет собой продукт поли-

меризации ненасыщенного углеводорода — пропилена. Макромолекула пропилена состоит из элементарных звеньев, регулярно чередующихся вторичных и третичных атомов углерода и может иметь одну из двух возможных конфигураций:

а) изотактическая структура — все группы CH_3 находятся по одну сторону от плоскости цепи



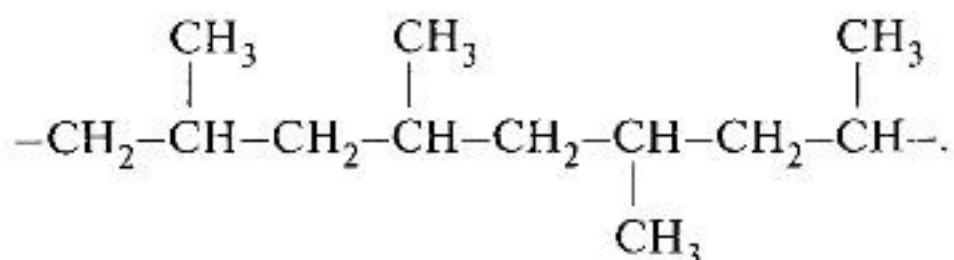
б) синдиотактическая структура — группы CH_3 располагаются строго последовательно по разные стороны от плоскости цепи



Изотактические и синдиотактические полимеры объединяются под общим названием *стереорегулярных полимеров*. Кроме того, в полипропилене имеются участки цепи со *стереоблочной*, или *атактиче-*

ской структурой, при которой расположение CH_3 группы по разные стороны от плоскости цепи беспорядочно.

Стереоизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Наиболее ценным материалом является полимер с молекулярной массой 80000–200000 и содержанием изотактической части 80–95%.



Содержание в полимере изотактической части зависит от применяемых для полимеризации катализаторов. В основном полимеризацию пропилена проводят в присутствии каталитического комплекса, который состоит из диэтилалюминийхлорида $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и треххлористого титана TiCl_3 (катализатор Циглера–Натта).

Соотношение компонентов в каталитической системе влияет как на скорость полимеризации, так и на стереоспецифичность. При мольном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{TiCl}_3 = 2 : 1$ проявляется максимальная активность катализатора, а при соотношении, превышающем 3 : 1, — наибольшая стереоспецифичность.

С повышением температуры скорость реакции полимеризации увеличивается, молекулярная масса при этом понижается. Полимеризацию полипропилена обычно проводят в области температур 50–100 °С, когда образующийся полимер не растворяется в реакционной среде, а в качестве растворителей применяют насыщенные углеводороды, например, гексан, гептан, бензин и др. Одновременно растворители служат осадителями для образовавшегося полипропилена.

Полимеризация пропилена протекает с выделением теплоты, тепловой эффект составляет около 58,7 кДж/моль. Теплота полимеризации отводится через водяную рубашку реактора.

Производство полипропилена может осуществляться как периодическим, так и непрерывным способом. Экономически более выгодными являются непрерывные процессы получения.

Химико-технологическая система по производству полипропилена (рис. 6.16) состоит из следующих функциональных подсистем: приготовление каталитического комплекса из диэтилалюминийхлорида и треххлористого титана; полимеризация пропилена; удаление непрореагировавшего мономера из реакционной массы; разложение каталитического комплекса; промывка полимера от остатков катализатора; отжим растворителя; сушка полипропилена; окончательная обработка полипропилена; регенерация растворителя.

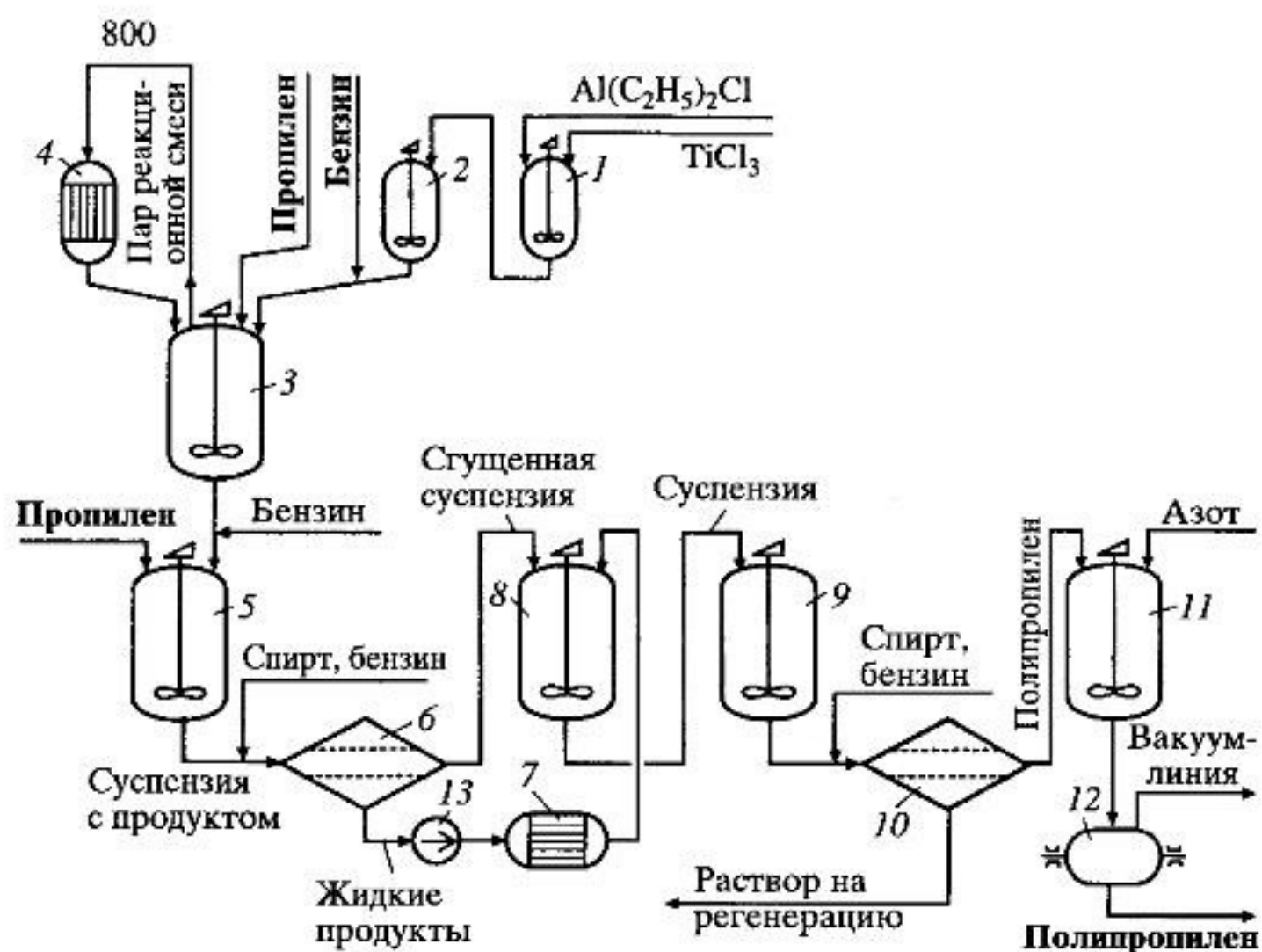


Рис. 6.16. Схема производства полипропилена:

1 – смеситель катализаторного комплекса; 2, 11 – промежуточные емкости; 3 – полимеризатор; 4 – холодильник; 5, 9 – сборники суспензии; 6, 10 – центрифуги; 7 – подогреватель; 8 – аппарат разложения катализатора; 12 – вакуум-гребковая сушилка

Приготовление катализаторного комплекса осуществляется смешением 5%-ного раствора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в бензине с порошкообразным TiCl_3 в смесителе 1. Суспензия катализатора поступает в промежуточную емкость 2, из которой дозируется в полимеризатор 3. Полимеризатор представляет собой аппарат с мешалкой объемом 10 м^3 , снабженный рубашкой для охлаждения и обогрева (во время запуска) и холодильником-конденсатором 4. При работающей мешалке в полимеризатор непрерывно подаются жидкий пропилен, катализаторный комплекс и бензин в следующем соотношении (мас. %):

Пропилен	30
Катализатор ($\text{AlL}_3 : \text{TiCl}_3 = 3 : 1$)	3
Бензин	67

Продолжительность пребывания реакционной смеси в полимеризаторе при температуре 70°C и давлении $0,1 \text{ МПа}$ составляет около 6 ч.

Степень конверсии пропилена достигает 98%. Из полимеризатора продукт в виде суспензии выгружается в сборник 5, в котором за счет снижения давления до атмосферного происходит сдвук растворенного в бензине непрореагировавшего пропилена и разбавление суспензии бензином до соотношения полимер : бензин = 1 : 10.

Разбавленная суспензия обрабатывается на непрерывно действующей центрифуге 6 25%-ным раствором изопропилового спирта в бензине (фугатом). При этом происходит частичное разложение компонентов катализаторного комплекса спиртом с переводом их в форму алкоголятов. Разложение катализатора завершается в аппарате 8 при интенсивном перемешивании суспензии подогретым в подогревателе 7 до 60 °С фугатом. Суспензия полимера через сборник 9 подается на вторичную промывку и отжим в центрифугу 10.

Отмытый полипропилен подают в емкость 11 и сушилку с кипящим слоем 12, где он высушивается горячим азотом при температуре 95 °С до остаточного содержания бензина 0,1%. Высушенный полипропилен поступает на грануляцию и упаковку.

Непрореагировавший пропилен, растворитель, промывные растворы поступают на регенерацию и возвращаются в цикл. Во всех аппаратах после реактора поддерживается инертная атмосфера путем подачи азота. Азот рециркулирует по контуру, подвергаясь регенерации.

Обобщенные расходные показатели производства полипропилена в расчете на 1 т гранулированного полимера приведены ниже:

Пропилен, кг	1125
Растворитель (бензин), кг	25
Изопропиловый спирт, кг	4
Диэтилалюминийхлорид, кг	2,4
Треххлористый титан, кг	1,2
Водяной пар, кг	3200
Электроэнергия, кВт·ч	500
Азот, м ³	70
Охлаждающая вода, м ³	400

В производстве полипропилена на 1 т товарного изотактического полимера образуется около 8 кг атактического полипропилена.

Одним из основных направлений совершенствования технологии полипропилена является разработка более активных каталитических комплексов, которые можно было бы вводить в малом количестве. При этом отпадает необходимость в стадиях промывки полимера и регенерации промывного раствора, что значительно сокращает энергозатраты, упрощает схему и повышает экономичность производства.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ представляет собой карбоцепной полимер этилена. Молекулярная масса полиэтилена в зависимости от условий полимеризации колеблется от десятков тысяч до нескольких миллионов. Полиэтилен — кристаллический полимер: при температуре 20 °С степень его кристалличности может достигать 90%.

В настоящее время существует три основных промышленных метода получения полиэтилена:

1) полимеризация этилена при высоком давлении (100–350 МПа) и температуре 200–300 °С в расплаве в присутствии инициаторов (кислорода, органических пероксидов); такой полиэтилен называют полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) или полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП);

2) полимеризация этилена при низком давлении (ниже 2,0 МПа) с использованием металлоорганических катализаторов; полимеризация протекает при температуре около 80 °С в суспензии (в среде органического растворителя); такой полиэтилен называют полиэтиленом низкого давления (ПЭНД) или полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП);

3) полимеризация этилена при давлении 3–4 МПа и температуре 150 °С в растворе с использованием в качестве катализаторов оксидов металлов переменной валентности. Получаемый в этом случае полиэтилен называют полиэтиленом среднего давления (ПЭСД).

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) получают в присутствии катализаторов Циглера–Натта по аналогии с технологией полипропилена. Наибольшее распространение получил каталитический комплекс на основе диэтилалюминийхлорида $Al(C_2H_5)_2Cl$ и четыреххлористого титана $TiCl_4$.

Полимеризация этилена осуществляется в реакторе емкостного типа при давлении 0,2–0,5 МПа и температуре 60–80 °С. Концентрация катализатора в бензине примерно 1 кг/м³, степень конверсии этилена достигает 98%, а содержание полимера в суспензии на выходе из реактора около 100 мг/м³. Отвод выделяющейся теплоты реакции полимеризации (3600 кДж/кг) осуществляется за счет частичного испарения растворителя, который после конденсации и охлаждения вновь возвращается в реактор. Схема реакторного узла показана на рис. 6.17.

Химико-технологическая система по производству ПЭНД включает такие же функциональные подсистемы, как и в ХТС производства полипропилена.

Полиэтилен высокого давления получают в технологическом процессе, состоящем из стадий смешения свежего этилена с возвратным газом и кислородом, двухступенчатого сжатия газа, полимеризации этилена, разделения полиэтилена и непрореагировавшего этилена, поступающего в рецикл, и грануляции продукта. Для окраски, стабилиза-



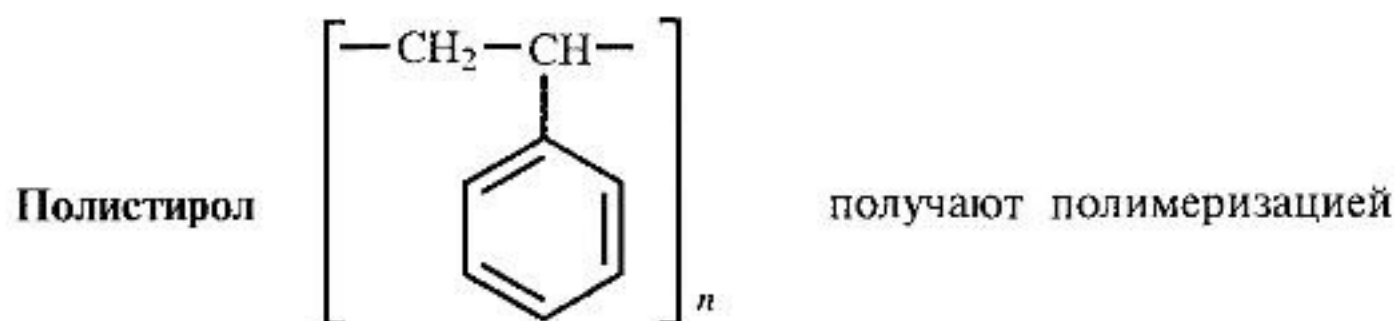
Рис. 6.17. Схема полимеризации этилена при низком давлении:
1 — реактор; 2 — холодильник; 3 — циклон; 4 — насос; 5 — газодувка

ции и наполнения полиэтилен-гранулят поступает на стадию конфекционирования, где осуществляется его сухое смешение с добавками, последующее плавление и повторная грануляция.

На рис. 6.18 приведена принципиальная технологическая схема установки синтеза ПЭВД. С установки газоразделения этилен под давлением 1–2 МПа и при температуре 10–40 °С подается в ресивер 1, где к нему добавляется возвратный этилен низкого давления и кислород, используемый в качестве инициатора. Смесь сжимается компрессором промежуточного давления 2 до 25–30 МПа, соединяется с потоком возвратного этилена промежуточного давления, затем сжимается компрессором реакционного давления 3 до 150–300 МПа и направляется в трубчатый реактор 4, где происходит полимеризация этилена при температуре 200–320 °С.

Образовавшийся в реакторе расплавленный полиэтилен с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер составляет 10–30%) непрерывно выводится из реактора через дросселирующий клапан и поступает в отделитель низкого давления 10, а возвратный этилен промежуточного давления из отделителя 5 проходит аппараты охлаждения 6 и сепарации 7, где охлаждается до 30–40 °С и после выделения из него низкомолекулярного полиэтилена подается затем на всасывание компрессора 3. В отделителе низкого давления 10 при давлении 0,1–0,5 МПа и температуре 200–250 °С из полиэтилена выделяется растворенный этилен (возвратный газ низкого давления), кото-

Трубчатые реакторы-полимеризаторы, используемые в установках большой производительности, состоят из последовательно соединенных теплообменников типа «труба в трубе» с диаметром труб 50–100 мм; длина реакционной зоны в трубчатом реакторе достигает 1000–1200 м. В качестве теплоносителя для подогрева этилена и отвода теплоты реакции применяют перегретую воду с температурой 190–230 °С, которая поступает в межтрубное пространство противотоком к потокам этилена и реакционной массы.



ненасыщенного углеводорода — стирола.

По объему производства (более 10 млн т в год) полистирольные пластики занимают третье место после полиэтилена и поливинилхлорида. Материалы из полистирола находят применение практически во всех основных отраслях народного хозяйства, включая производство электрооборудования, радиоаппаратуры, мебели, упаковки, предметов домашнего обихода.

Полистирол — термопластичный материал с высокими диэлектрическими показателями. Он химически стоек, водостоек и бесцветен, однако имеет низкую механическую прочность и невысокую теплоустойчивость. В связи с этим модификация свойств полистирола направлена на улучшение его перерабатываемости, повышение его ударопрочности, огне- и атмосферостойкости, прозрачности. Улучшение качества и придание требуемого комплекса свойств полистиролу достигается путем введения в него различных добавок, а также способом химической модификации (блочная и привитая сополимеризация). Получение полистирольных пластиков с новыми качественными характеристиками расширяет сферу их применения в промышленности.

В промышленности полистирол получают следующими методами:

- 1) блочная полимеризация стирола с неполной конверсией мономера (непрерывный способ);
- 2) суспензионная полимеризация стирола (периодический способ);
- 3) блочно-суспензионная (эмульсионная) полимеризация стирола (периодический способ).

В настоящее время используется несколько вариантов блочной полимеризации стирола с неполной конверсией мономера. На рис. 6.19 представлена схема такого процесса в каскаде реакторов с перемешиванием. Химико-технологическая система состоит из следующих

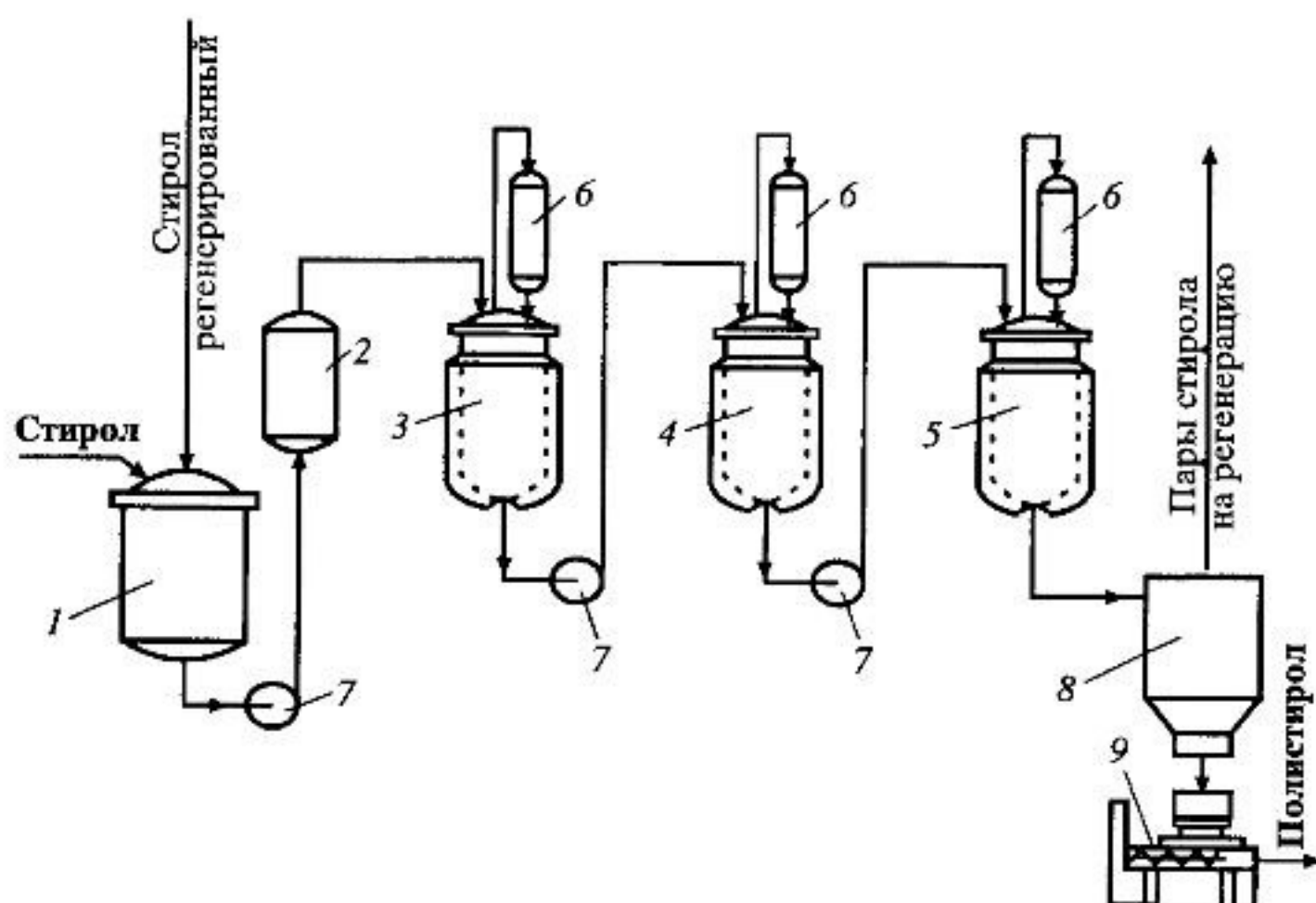


Рис. 6.19. Схема блочной полимеризации полистирола в каскаде реакторов с перемешиванием:

1 — емкость для стирола; 2 — теплообменник; 3–5 — полимеризаторы (реакторы); 6 — холодильники; 7 — насосы; 8 — вакуум-камера; 9 — экструдер с гранулятором

функциональных подсистем: полимеризация стирола; удаление и ректификация непрореагировавшего мономера; грануляция полистирола.

Из емкости 1 стирол дозировочным насосом 7 подается через теплообменник предварительного подогрева 2 на полимеризацию. Полимеризация стирола происходит последовательно в трех реакторах. В первом реакторе 3 процесс протекает при 110–120 °С, выходящая реакционная смесь содержит около 30% полимера; во втором реакторе 4 процесс полимеризации проходит при 125–135 °С, конверсия мономера достигает 60%; заканчивается процесс в третьем реакторе каскада 5 при 140–150 °С при суммарной конверсии 80–85%. Теплота реакции полимеризации отводится через рубашку реактора, испарением мономера и охлаждением конденсата в обратном холодильнике 6.

Передача реакционной массы из одного полимеризатора в другой и далее в вакуум-камеру 8 осуществляется насосами 7. В вакуум-камере при остаточном давлении 2,0–5,3 кН/м² (15–40 мм рт. ст.) удаляется непрореагировавший стирол. Его пары поступают на регенерацию, затем мономер вновь возвращается в емкость 1 и смешивается с исходным сырьем. Расплав полистирола из вакуум-камеры 8 поступает в экструдер 9 и на грануляцию.

Одним из существенных недостатков процесса с неполной конверсией мономера служит образование стирольного конденсата при отгонке непрореагировавшего стирола.

Утилизация конденсата осуществляется по одному из вариантов:

1) очистка ректификацией с получением стирола со стандартными показателями качества;

2) полимеризация стирола с получением полистирола для изделий менее ответственного назначения.

Производство полистирола в рассмотренном случае входит в состав нефтехимического комплекса, поэтому имеется возможность совмещение стадии очистки конденсата с ректификацией массы дегидрирования стирола (см. разд. 6.1.7). Такое совмещение процессов обеспечивает снижение энергетических затрат на очистку и исключает установку дополнительного оборудования в ХТС по производству полистирола.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Какие составляющие включает нефть и чем объясняется ее значение как сырья для производства широкой гаммы химических продуктов?
2. Каковы основные пути переработки нефти и какие важнейшие продукты получают на предприятиях нефтехимического комплекса?
3. Что такое первичная и вторичная переработка нефти?
4. Назовите процессы вторичной переработки нефти и их предназначение.
5. Как можно оценить тепловой КПД пиролиза углеводородов и за счет чего его можно повысить? Подтвердите это основными расчетными формулами.
6. Приведите химическую схему получения этилбензола (с учетом побочных реакций). Используйте ее для обоснования технологической схемы производства и режима основных процессов.
7. Приведите химическую схему получения диэтилбензола (с учетом побочных реакций). Используйте ее для обоснования технологической схемы производства и выбора реактора диспропорционирования.
8. Приведите химическую схему получения стирола (с учетом побочных реакций). Используйте ее для обоснования технологической схемы производства и выбора реактора дегидрирования.
9. Используйте эвристические приемы при построении оптимальной системы разделения (разд. 5.7.2) продуктов дегидрирования в производстве стирола.
10. На чем основано построение энерготехнологической схемы производства стирола?
11. Какие основные полимеры получают из продуктов пиролиза углеводородов? Назовите разновидности и способы производства этих полимеров.

12. Откройте технологические схемы химической переработки нефти (рис. 6.2–6.5, 6.8, 6.9, 6.11, 6.13–6.19) и объясните на них (не заглядывая в текст) последовательность переработки сырья в продукт, назначение отдельных аппаратов и технологических узлов, происходящие в них процессы.

6.2. ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

6.2.1. Общая структура производства удобрений

Производство минеральных удобрений — одна из важнейших подотраслей химической промышленности, его объем во всем мире составляет более 100 млн т в год. Основные питательные элементы — азот, фосфор и калий. Их количество в выпускаемых удобрениях рассчитывают по действующему веществу, соответственно N, P_2O_5 и K_2O , и оно составляет, в среднем, 38–42% от общей массы продукта. Полноценное питание растений включает так же добавки микроэлементов (Mg, B, Mn, Zn и др.).

Азотные и фосфорные удобрения производят через получение аммиака, серной и фосфорной кислот, калийные удобрения — непосредственно из минерального сырья (в основном сильвинита). Возможная последовательность получения минеральных удобрений из сырья показана на рис. 6.20. Минеральные удобрения делятся на простые (содержащие одно действующее вещество) и сложные удобрения. Последние готовят смешением простых удобрений или нейтрализацией аммиаком соответствующих кислот, и они различаются содержанием и соотношением действующих веществ:

Удобрение	Марка (N : P_2O_5 : K_2O)
Аммофос	11 : 48 : 0
Аммофоска	10 : 15 : 17
Диаммофос	18 : 47 : 0
Нитрофос	23 : 17 : 0
Нитрофоска	12 : 12 : 12
Нитроаммофос	23 : 23 : 0
Нитроаммофоска	14 : 14 : 16

Основная масса удобрений производится в гранулированном виде, однако все большее значение приобретает выпуск ЖКУ — жидких комплексных удобрений.

Аммиак, серная, азотная и фосфорная кислоты используются как основные полупродукты для получаемых удобрений и для многих других целей. Их производства являются удачным примером развития те-

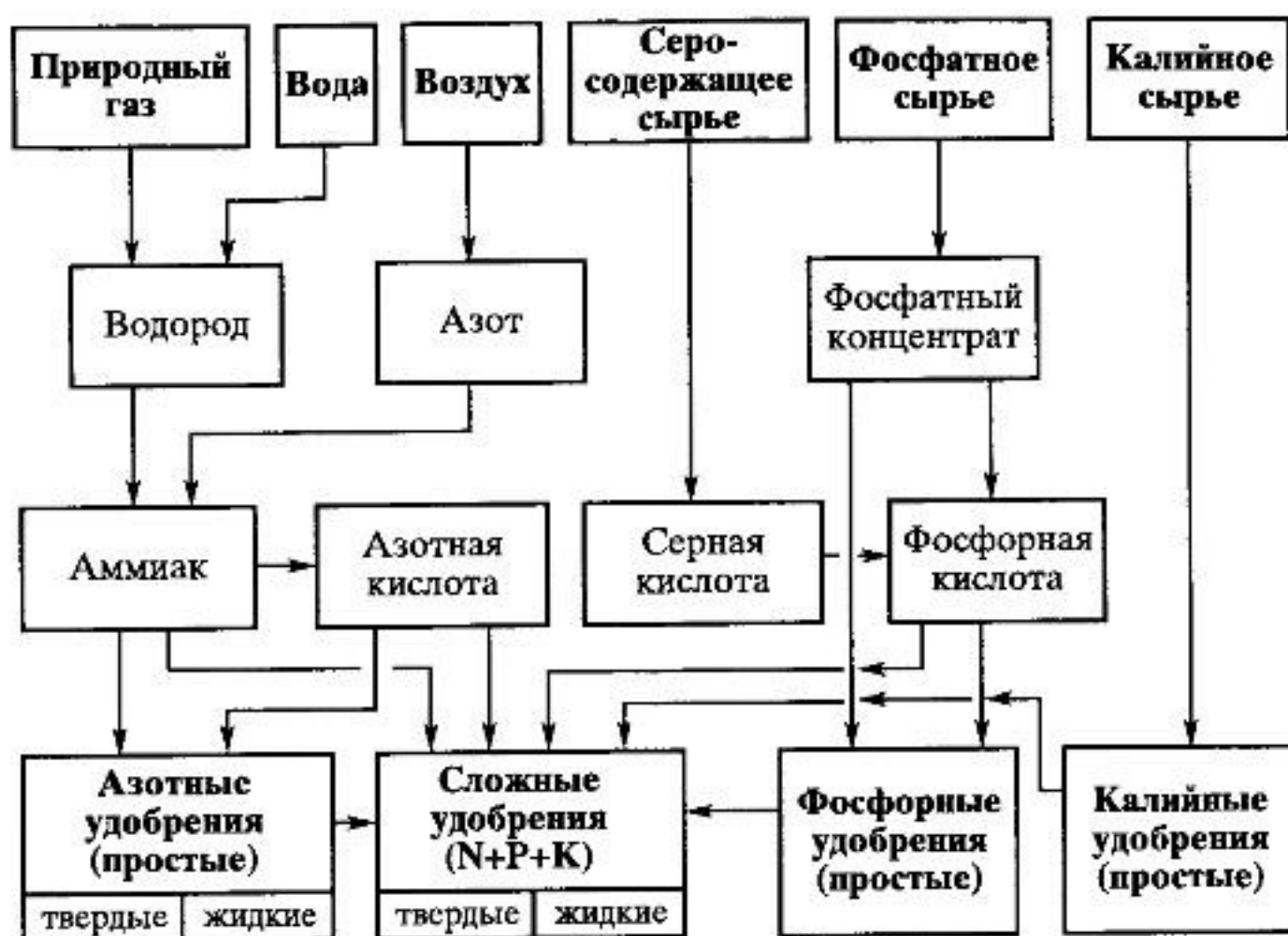


Рис. 6.20. Схема производства минеральных удобрений

оретических основ процесса, научного обоснования технологических и инженерных решений, применения многих положений рассмотренной выше теории химических процессов, реакторов и химико-технологических систем, поэтому из всех производств минеральных удобрений далее будут рассмотрено промышленное производство названных кислот.

6.2.2. Производство серной кислоты

Производство минеральных удобрений (суперфосфата, сульфата аммония, аммофоса и др.) является крупнейшим потребителем серной кислоты. Высокая химическая активность и относительно небольшая стоимость ее производства определяют широчайшее применение H_2SO_4 почти во всех промышленных отраслях (рис. 6.21).

Сырьевая база производства серной кислоты — это серосодержащие соединения, из которых с помощью обжига можно получить диоксид серы. В промышленности около 80% серной кислоты получают из природной серы и железного (серного) колчедана. Иногда в качестве сырья используют отходящие газы цветной металлургии, получаемые при обжиге сульфидов цветных металлов и содержащие диоксид серы,

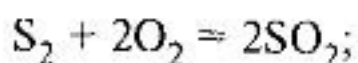
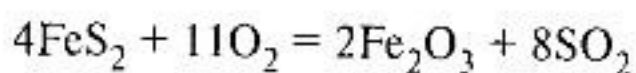


Рис. 6.21. Области применения серной кислоты

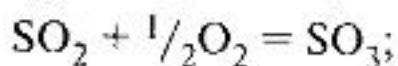
а в некоторых производствах применяют сероводород, образуемый при сероочистке в нефтепереработке. При получении серной кислоты из отходящих газов стадия обжигта входит в состав другого производства.

Функциональная схема производства серной кислоты. Химическая схема данного производства включает следующие реакции:

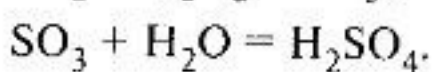
обжиг серного колчедана
или серы



окисление диоксида серы



абсорбция триоксида серы



Исходные вещества (минеральное сырье) содержит примеси, и поэтому функциональная схема (рис. 6.22) включает еще стадию очистки

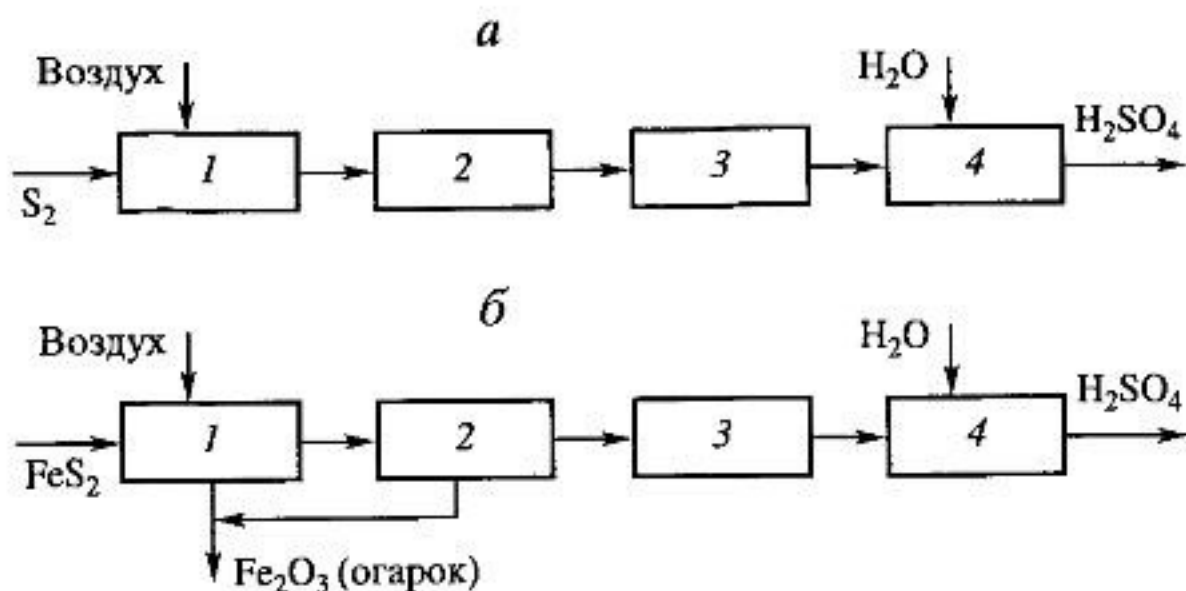
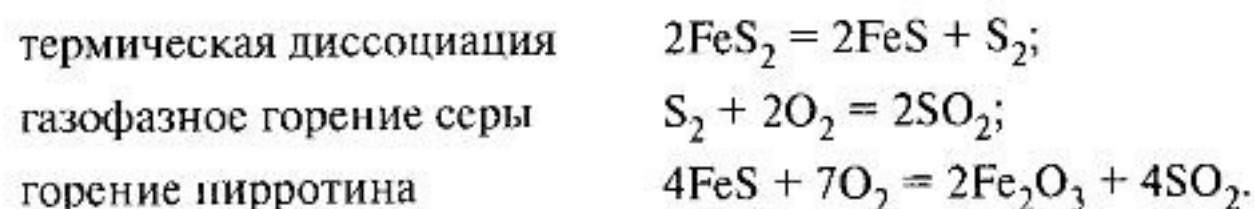


Рис. 6.22. Функциональные схемы производства серной кислоты из серы (а) и серного колчедана (б):

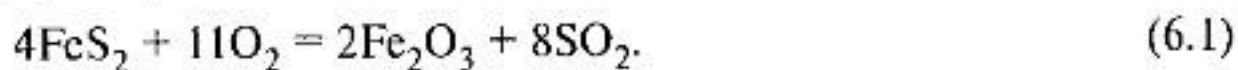
1 – обжиг серосодержащего сырья; 2 – очистка и промывка обжигового газа; 3 – окисление SO_2 ; 4 – абсорбция SO_3

газа после его обжига. Первая стадия – обжиг – специфична для каждого вида сырья, и далее она будет рассмотрена только для колчедана и серы как наиболее распространенных исходных веществ. Стадии окисления и абсорбции в разных способах получения серной кислоты в основном одинаковы. Рассмотрим указанные стадии (подсистем ХТС производства серной кислоты) с позиций принципиальных технологических, аппаратурных и режимных решений.

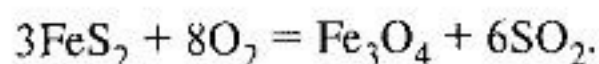
Обжиг серосодержащего сырья. Обжиг колчедана (пирита) является сложным физико-химическим процессом и включает ряд последовательно или одновременно протекающих реакций:



Суммарная реакция:



При небольшом избытке или недостатке кислорода образуется смешанный оксид железа:



Термическое разложение пирита начинается уже при температурах около 470 К, одновременно с этим воспламеняется сера. При температурах выше 950 К интенсивно протекают уже все три реакции. В про-

мышленности обжиг ведут при 1120–1170 К. Лимитирующей стадией процесса становится массоперенос окислителя к месту реакции, а продуктов разложения — в газовую фазу. При этих же температурах твердый компонент размягчается, что способствует слипанию его частиц. Эти факторы определяют способ проведения процесса и тип реактора.

Сначала использовали полочный реактор (рис. 6.23, а), в котором колчедан располагался на полках, и воздух проходил через неподвижные слои. Естественно, колчедан был кусковой — тонко измельченный создавал бы значительное гидравлическое сопротивление и мог легко слипаться, что приводило бы к неоднородному горению. Чтобы сделать обжиг непрерывным процессом, твердый материал передвигался специальными гребками, вращающимися на оси, проходящим по оси аппарата. Лопатки гребков перемещали куски колчедана по тарелкам поочередно от оси аппарата к его стенкам и обратно, как показано на рисунке стрелками. Такое перемешивание одновременно предотвращало слипание частиц. Свежий колчедан непрерывно подавался на верхнюю полку, а огарок непрерывно выводился из реактора. Механический реактор обеспечивал интенсивность процесса, измеряемую количеством колчедана, проходящего через единицу сечения реактора,

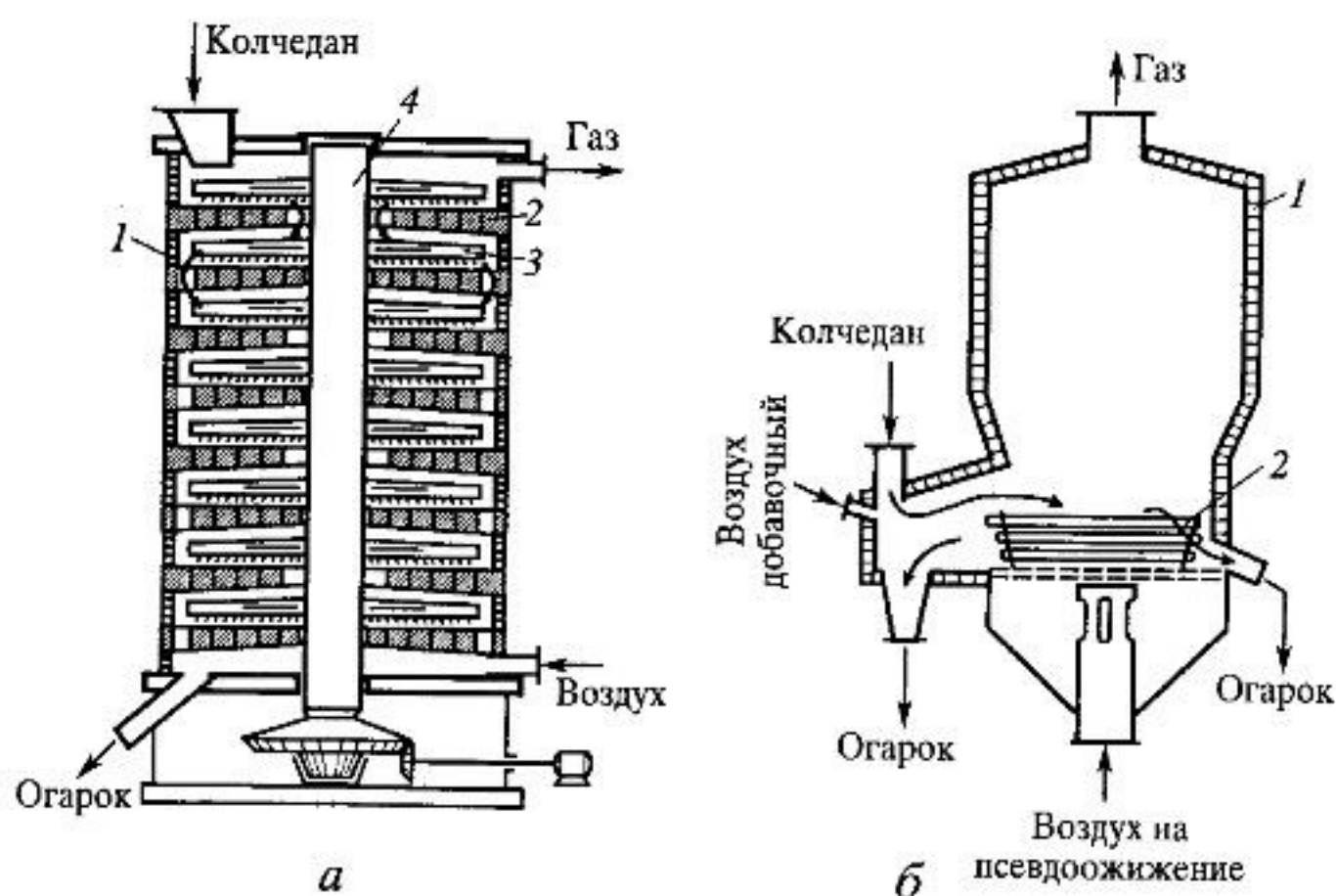


Рис. 6.23. Реакторы обжига колчедана:

а — полочный (1 — корпус; 2 — полки для колчедана; 3 — вращающиеся скребки; 4 — ось привода скребков); б — печь кипящего слоя (1 — корпус; 2 — теплообменник). Направление движения твердого колчедана в реакторах указано стрелками внутри аппаратов

не более $200 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. В таком реакторе движущиеся скребки в высокотемпературной зоне усложняли его конструкцию, создавался неодинаковый температурный режим по полкам, было трудно организовать отвод теплоты из зоны реакции. Из-за данных трудностей содержание SO_2 в обжиговом газе не превышало более 8–9%. Основное ограничение реактора — невозможность использования мелких частиц — явилось причиной поиска другого аппаратного решения, ведь для гетерогенного процесса основной способ ускорения скорости превращения — дробление частиц (см. разд. 4.5.3).

Мелкие частицы можно перерабатывать в кипящем (псевдооживленном) слое, что было реализовано в печах КС — кипящего слоя (рис. 6.23, б). Пылеобразный колчедан через питатель подается в реактор. Окислитель (воздух) подается снизу через распределительную решетку с достаточной для взвешивания твердых частиц скоростью. Это предотвращает слипание частиц и способствует хорошему контакту с газом, выравнивает температурное поле по всему слою, обеспечивает подвижность твердого материала и его переток в выходной патрубок для вывода продукта из реактора. В таком слое подвижных частиц можно расположить теплообменные элементы, причем коэффициент теплопередачи от псевдооживленного слоя сравним с теплоотдачей кипящей жидкости. Тем самым обеспечиваются эффективный теплоотвод из зоны реакции — управление его температурным режимом и использование теплоты реакции. Интенсивность процесса повышается до $1000 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а значение концентрации SO_2 в обжиговом газе доходит до 13–15%. Основной недостаток печей КС — повышенная запыленность обжигового газа из-за механической эрозии подвижных твердых частиц. Это требует более тщательной очистки газа от пыли — в циклоне и электрофилтре. Подсистема обжига колчедана представлена технологической схемой, показанной на рис. 6.24.

Состав обжигового газа определяется из стехиометрического уравнения (6.1). Выразим исходный V_n и конечный V_k объем компонентов через степень превращения кислорода x :

	N_2	O_2	SO_2
V_n	$1 - C_0$	C_0	—
V_k	$1 - C_0$	$C_0(1 - x)$	mC_0x

Здесь C_0 — исходная концентрация кислорода (в воздухе $C_0 = 0,21$); m — соотношение стехиометрических коэффициентов перед SO_2 и O_2 в уравнении реакции окисления [для реакции (6.1) $m = 8/11$]. Исходный и конечный объем компонентов в газе составляет 1 и $[1 - C_0x(1 - m)]$ соответственно.

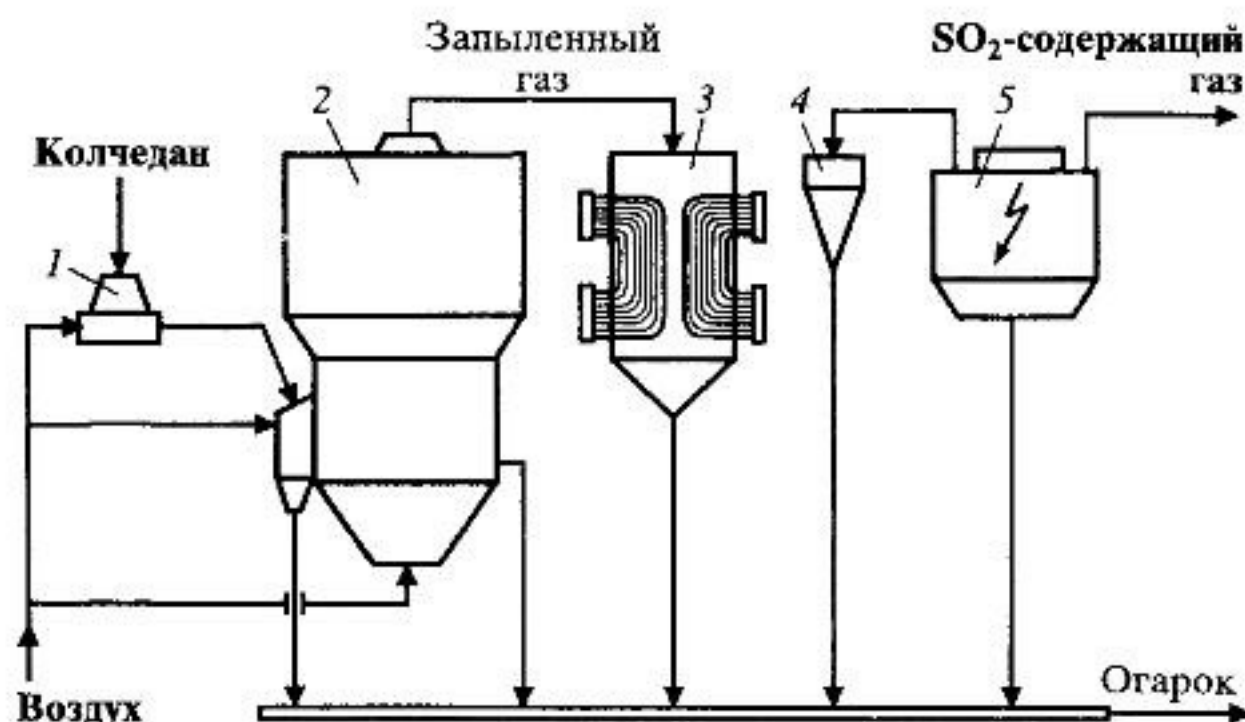


Рис. 6.24. Технологическая схема обжига колчедана:

1 — тарельчатый питатель; 2 — печь (реактор) кипящего слоя; 3 — котел-утилизатор; 4 — циклон; 5 — электрофильтр

Концентрация диоксида серы a в обжиговом газе равна

$$a = \frac{V_k}{V} = \frac{mC_0x}{1 - C_0x(1 - m)},$$

откуда

$$x = \frac{a/C_0}{m + a(1 - m)},$$

и можно получить связь концентраций кислорода b и диоксида серы a :

$$b = \frac{V_k}{V} = \frac{C_0(1 - x)}{1 - C_0x(1 - m)} = C_0 - \frac{a}{m} [1 - C_0(1 - m)]. \quad (6.2)$$

При обжиге колчедана в избытке кислорода уравнение (6.2) примет вид

$$b = 0,21 - 1,3 a. \quad (6.3)$$

В действительности содержание кислорода, определенное по балансовому уравнению (6.3), несколько меньше, поскольку часть его расходуется на окисление примесей в сырье, а также имеет место частичное окисление серы до SO_3 , который затем удаляется при очистке

газа. Практически можно использовать уравнение

$$b = 0,21 - 1,4 a.$$

Поддержание высокой концентрации SO_2 в обжиговом газе печи КС способствует лучшему использованию теплового потенциала реакции горения. Добавление воздуха после обжига позволяет снизить температуру газа и получить необходимые концентрации SO_2 и O_2 перед реактором окисления.

Сжигание серы. Сера — легкоплавкое вещество с температурой плавления 386 К. Перед сжиганием ее расплавляют, используя пар, получаемый при утилизации теплоты ее горения. Расплавленная сера отстаивается и фильтруется для удаления имеющихся в природном сырье примесей, затем насосом подается в печь сжигания. Сера горит в основном в парофазном состоянии и для того, чтобы обеспечить быстрое испарение, ее необходимо диспергировать в потоке воздуха. Для этого используют форсуночные и циклонные печи. Первые оборудованы горизонтальными форсунками для тонкого распыления жидкости. В циклонной печи жидкая сера и воздух подаются тангенциально, и за счет вихревого движения достигается диспергирование жидкости и перемешивание двух потоков. Мелкие капли быстро испаряются, и сера сгорает. Горение протекает адиабатически, температура зависит от концентрации образующегося SO_2 (рис. 6.25). Теплота сгорания серы составляет 11325 кДж/кг и температура в печи достигает 1300 К, что достаточно для испарения жидкой серы (теплота испарения серы и температура кипения равны 288 кДж/кг и 718 К соответственно). Печь сжигания работает в комплексе с вспомогательным оборудованием для плавления и фильтрования серы и котлом-утилизатором для использования теплоты реакции (рис. 6.26).

При горении серы по реакции $\frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ часть кислорода эквивалентно переходит в диоксид серы, и потому суммарная концентрация O_2 и SO_2 постоянна и равна концентрации кислорода C_0 в исходном газе ($a + b = C_0$), так что при сжигании серы в воздухе

$$b = 0,21 - a,$$

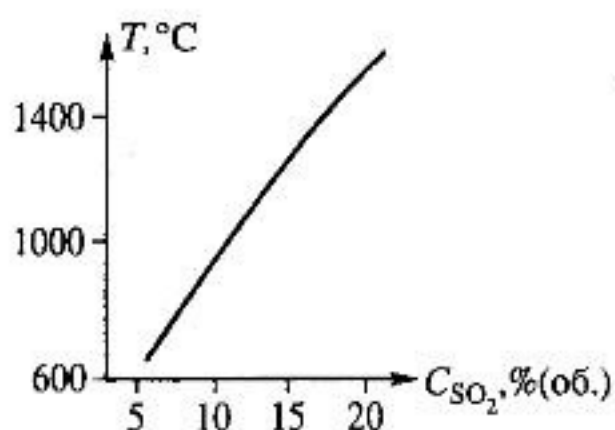


Рис. 6.25. Зависимость адиабатической температуры T горения серы от концентрации C образующегося SO_2

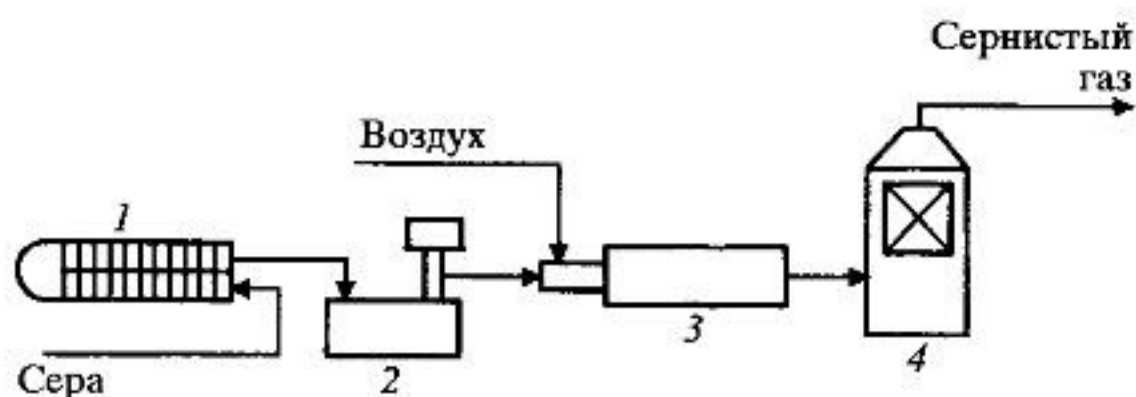


Рис. 6.26. Технологическая схема сжигания серы:

1 — фильтр серы; 2 — сборник жидкой серы с погружным насосом; 3 — печь сжигания; 4 — котел-утилизатор

т.е. газ от сжигания серы богаче кислородом, чем от сжигания колчедана.

Промывка газа после обжига. Газы обжига колчедана содержат примеси соединений фтора, селена, теллура, мышьяка и некоторые других элементов. Естественная влага сырья также переходит в газ. При горении образуется некоторое количество SO_3 , возможно, и оксиды азота. Эти примеси приводят или к коррозии аппаратуры, или к отравлению катализатора, а также сказываются на качестве продукта — серной кислоты, поэтому их удаляют в промывном отделении, упрощенная схема которого приведена на рис. 6.27. В первой промывной башне 1 обжиговый газ охлаждается от $570\div 770\text{ К}$ до $330\div 340\text{ К}$, здесь же улавливаются остатки пыли. Во избежание забивания насадки твердым осадком (пылью) башня сконструирована полый. Для частичного поглощения химических примесей газ орошается 50–60%-ной серной кисло-

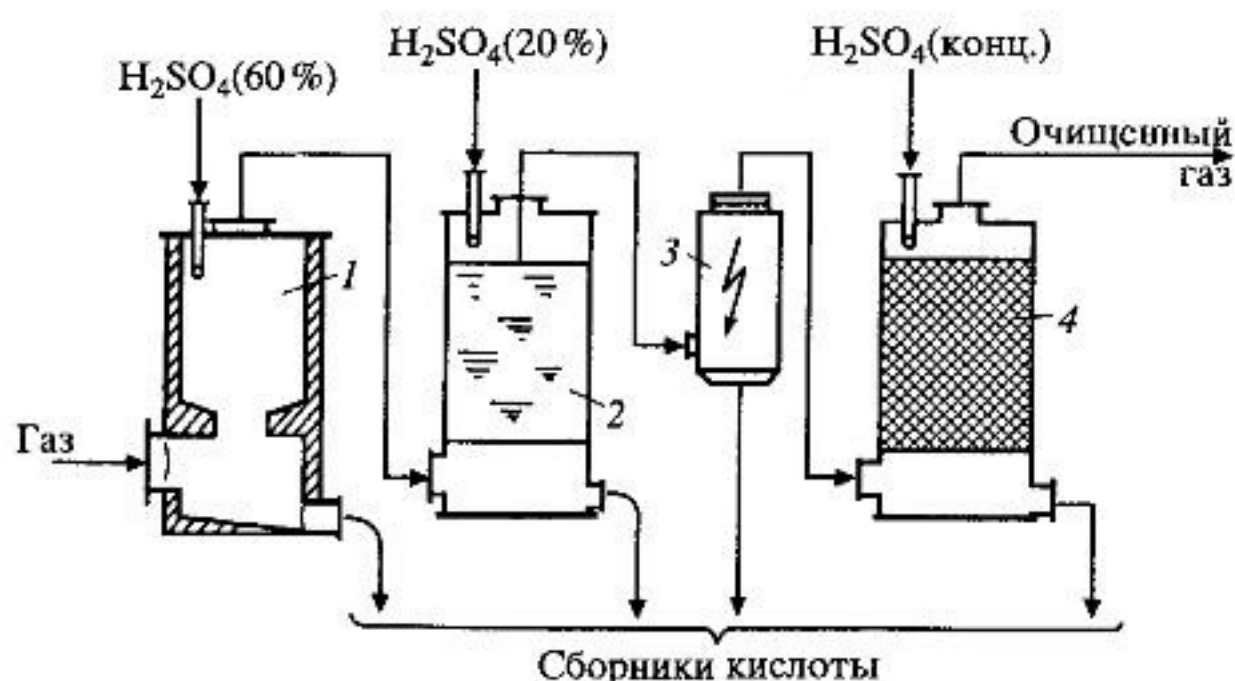


Рис. 6.27. Схема промывного отделения производства серной кислоты:

1, 2 — промывные башни; 3 — мокрый электрофильтр; 4 — сушильная башня

той. Разбавленная кислота образует в башне сернокислотный туман с развитой поверхностью, что способствует лучшей абсорбции примесей. Обеспыленный газ отмывается 15–20%-ной кислотой от соединений As, F, Se во второй промывной башне 2, оснащенной насадкой. Частишки тумана укрупняются, что облегчает их удаление вместе со сконденсировавшейся влагой в последующем мокром электрофилтре 3. Эта операция необходима, поскольку капли тумана содержат растворенные примеси и вызывают сильную коррозию оборудования. Окончательное удаление остатков влаги осуществляется в сушильной башне 4, орошаемой концентрированной серной кислотой – хорошо известным осушающим агентом. Очищенный газ поступает в турбогазоводувку, обеспечивающую его транспортировку через систему. Такое расположение нагнетателя двояко рационально: во-первых, в него не попадают корродирующие вещества и, во-вторых, стадии обжига и промывки находятся под небольшим разряжением, что способствует более интенсивному засасыванию воздуха в систему, препятствующего выбросам грязных и токсичных газов в атмосферу.

Окисление диоксида серы. *Физико-химические свойства процесса.* Реакция



является обратимой, экзотермической, протекает на катализаторе с уменьшением объема. Тепловой эффект реакции Q_p при температуре 773 К составляет 94,2 кДж/моль. Константа равновесия K_p [атм^{-0,5}] зависит от температуры и в интервале 670–970 К описывается следующей зависимостью:

$$\lg K_p = 4905/T - 4,6455.$$

Согласно закону действующих масс, при равновесии

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3, \text{p}}}{P_{\text{SO}_2, \text{p}} \sqrt{P_{\text{O}_2, \text{p}}}}, \quad (6.5)$$

где $P_{\text{SO}_3, \text{p}}$, $P_{\text{SO}_2, \text{p}}$, $P_{\text{O}_2, \text{p}}$ – парциальные давления соответствующих компонентов в состоянии равновесия, атм.

Равновесную степень превращения диоксида серы x_p получим из стехиометрического уравнения (6.4) и условия равновесия (6.5):

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 0,5ax_p}{P(b - 0,5ax_p)}}}. \quad (6.6)$$

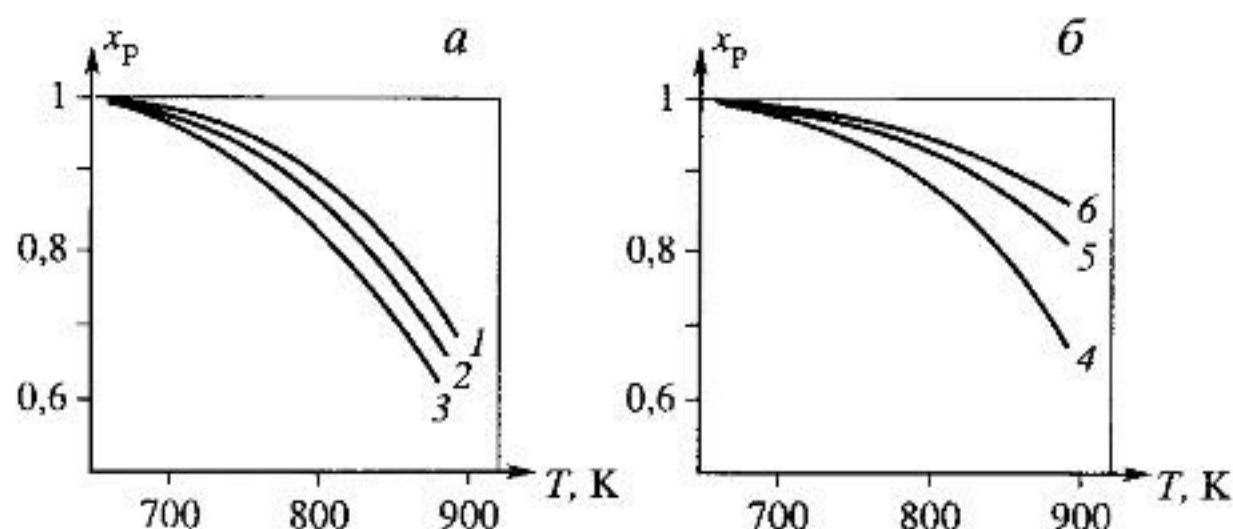


Рис. 6.28. Зависимость равновесной степени окисления SO_2 x_p от температуры T для газа разного состава (а) и давления P (б):

а — $P = 0,1 \text{ МПа} = \text{const}$. 1 — $a = 7\%$, $b = 11\%$; 2 — $a = 8\%$, $b = 9\%$; 3 — $a = 10\%$, $b = 6,7\%$;
 б — $a = 8\% = \text{const}$, $b = 9\% = \text{const}$. 4 — $P = 0,1 \text{ МПа}$; 5 — $P = 0,5 \text{ МПа}$; 6 — $P = 1 \text{ МПа}$

Выражение $(1 - 0,5ax_p)$ показывает относительное изменение (уменьшение) объема реакционной смеси. Уравнение (6.6) определяет x_p в неявном виде и решается подбором значений. Зависимости x_p от температуры, состава реакционной смеси, получаемой при обжиге колчедана, и давления показаны на рис. 6.28. Степени превращения, представляющие промышленный интерес (около 99%) достигаются при температурах 675–695 К. Так как давление не сильно влияет на x_p , в промышленности процесс проводят при давлении, близком к атмосферному.

Катализаторы окисления SO_2 готовят на основе оксида ванадия (V_2O_5) с добавкой щелочных металлов, нанесенных на оксид кремния. Скорость реакции r описывается уравнением Борескова–Иванова:

$$r = kP_{\text{O}_2} \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2} + A'P_{\text{SO}_3}} \left(1 - \frac{P_{\text{SO}_3}}{K_p P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \right), \quad (6.7)$$

где $k = k_0 \exp(-E/RT)$ — константа скорости реакции; $A' = 0,8$ — константа; P_{SO_3} , P_{SO_2} , P_{O_2} — парциальные давления соответствующих компонентов, атм.

Компоненты реакционной смеси взаимодействуют с катализатором и образуют соединения, которые, собственно, и катализируют реакцию. Состав и свойства, в том числе каталитические, образующихся соединений меняются с температурой. Сложным образом меняется с температурой и энергия активации E реакции окисления, как показано на рис. 6.29.

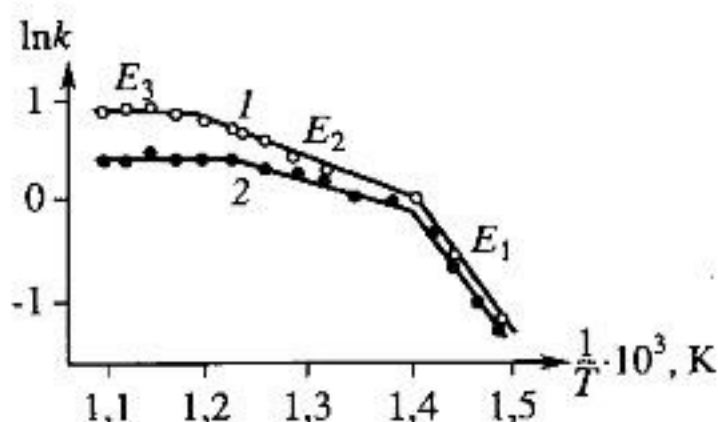


Рис. 6.29. Зависимость константы скорости k окисления SO_2 от температуры T в кинетической области (1) и на промышленном зерне катализатора (2)

На промышленном зерне катализатора окисление тормозится переносом реагентов в порах катализатора. Исследования показали, что наблюдаемую скорость превращения можно с достаточной точностью описать уравнением (6.7), но наблюдаемые значения константы скорости и энергии активации будут иными (линия 2 на рис. 6.29). Например, для катализатора СВД:

T , К	$\dots\dots\dots < 713$	от 713 до 803	> 803
E , кДж/моль	$\dots\dots\dots 197$	58,6	0

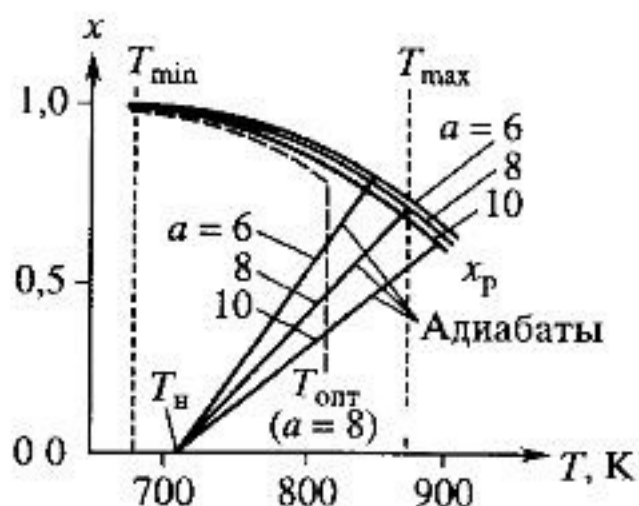
Температурные границы и значения E в них для разных катализаторов могут отличаться. Для катализаторов ИК-1-6 и СВД $E = 126$ кДж/моль при $T < 693$ К. Это – низкотемпературные катализаторы. Активность промышленных катализаторов при температурах ниже 680 К весьма мала, а выше 880 К происходит их термическая дезактивация. Поэтому рабочий интервал температур эксплуатации большинства катализаторов находится в пределах 680–880 К, а степень превращения в реакторе, определяемая нижней границей этого интервала, составляет 98%.

Схема реакционного узла. Зависимость скорости превращения от температуры характерна для обратимой реакции (см. разд. 4.4.1 и рис. 4.11). Рассчитанные из уравнения (6.7) оптимальные температуры $T_{\text{опт}}$ показаны на рис. 6.30. В промышленности приближение к теоретической температуре $T_{\text{опт}}$ реализуют в многослойном реакторе с адiabатическими слоями катализатора и промежуточным отводом теплоты (см. рис. 4.2). Охлаждение между слоями осуществляют с помощью теплообменников или поддувом холодного газа (обычно только верхнего слоя). Наиболее распространенная схема реактора показана на рис. 6.31.

Исходная концентрация перерабатываемого газа выбирается так, чтобы режим процесса находился в пределах рабочих температур катализатора. Большое значение E при $T < 713$ К приводит к резкому уменьшению скорости реакции с уменьшением температуры. Чтобы

Рис. 6.30. Диаграмма « T – x » окисления SO_2 :

x_p – равновесные степени превращения SO_2 ; $T_{\text{опт}}$ – оптимальная температура; T_{min} , T_{max} – границы рабочей области катализатора; $T_{\text{н}}$ – начальная температура в слое катализатора; a – начальные концентрации SO_2 , % (об.) и соответствующие им линии адиабатического процесса в слое

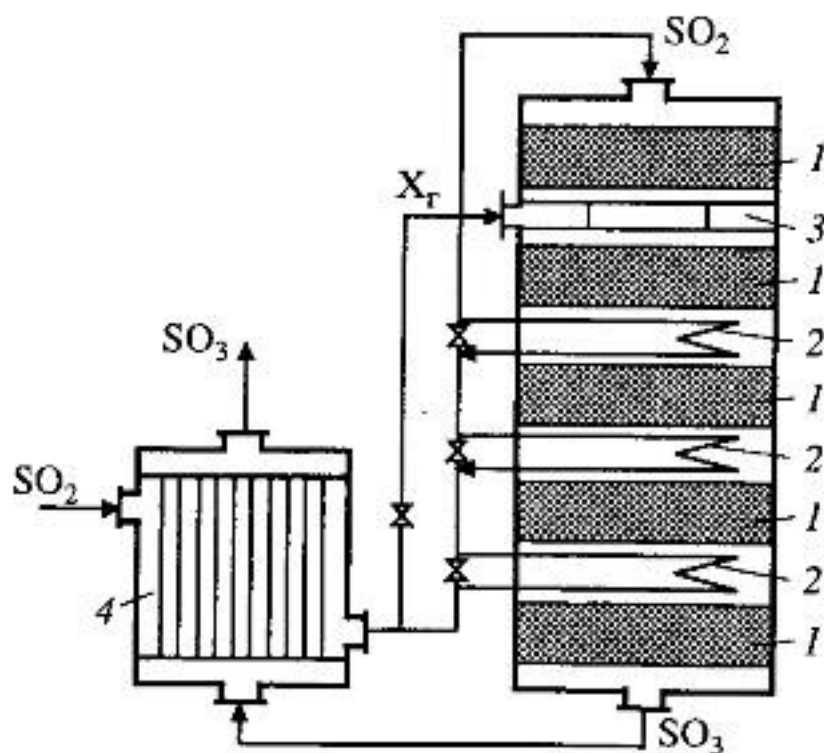


адиабатический процесс в первом слое мог интенсивно развиваться, начальная температура должна быть не ниже 713 К. Ее называют «температурой зажигания» (для низкотемпературных катализаторов она ниже). На диаграмме « T – x » адиабатический процесс представлен прямой линией, ее наклон определен величиной адиабатического разогрева $\Delta T_{\text{ад}} = V_0 a / c_p$. Для окисления 1% SO_2 $\Delta T_{\text{ад}}$ составляет приблизительно 28,2 градусов. Чем больше $\Delta T_{\text{ад}}$ (или исходная концентрация диоксида серы a), тем больше разогрев (см. адиабаты на рис. 6.30 для различных значений a). Процесс может развиваться до установления в системе равновесия, а максимальная (равновесная) температура при этом не должна превышать допустимую. На рис. 6.30 этому соответствуют значения исходной концентрации SO_2 не превышающие 7–8%. Низкотемпературный катализатор позволяет поднять концентрацию до 9–10%. Температуры в остальных слоях определяют из оптимизации режима реактора.

При выборе режима процесса в реакторе необходимо проверить его *устойчивость*. Первый слой в реакторе с теплообменником является

Рис. 6.31. Схема реактора окисления SO_2 :

1 – слои катализатора; 2 – промежуточные теплообменники; 3 – смеситель; 4 – внешний теплообменник; $X_{\text{г}}$ – холодный газ



системой «реактор с внешним теплообменником», рассмотренной в разделе 5.5.2, в которой существующий режим может быть неустойчивым.

Абсорбция триоксида серы — последняя стадия процесса, в результате которой образуется серная кислота. Взаимодействие



протекает достаточно интенсивно как в жидкой, так и газообразной (паровой) фазах. Кроме того, H_2SO_4 может растворять в себе SO_3 , образуя олеум. Этот продукт удобен для транспортировки, поскольку он не вызывает коррозии даже обычных сталей. Растворы же серной кислоты чрезвычайно агрессивны. Олеум является основным продуктом серноокислотного производства.

Физико-химические условия абсорбции. Фазовая диаграмма для тройной системы « $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$ » представлена на рис. 6.32. Особенностью этой системы является то, что в широком интервале концентраций раствора H_2SO_4 в паровой фазе присутствуют почти чистые пары воды (левая часть графика), а над олеумом (раствор SO_3 в H_2SO_4) в газовой фазе преобладает SO_3 (правая часть графика). Минимальное содержание воды в паровой фазе будет наблюдаться при значении концентрации серной кислоты равной 98,3% (азеотропная точка). Соответственно, при этой же концентрации будет проходить минимальное образование H_2SO_4 в паровой фазе и наиболее полная абсорбция SO_3 . Если SO_3 поглощать раствором меньшей концентрации, то реакция (6.8) будет в большей степени протекать в паровой фазе — будет образовываться туман серной кислоты, который уйдет из абсорбера с газовой фазой, что приведет к потерям продукта, выбросам в атмосфе-

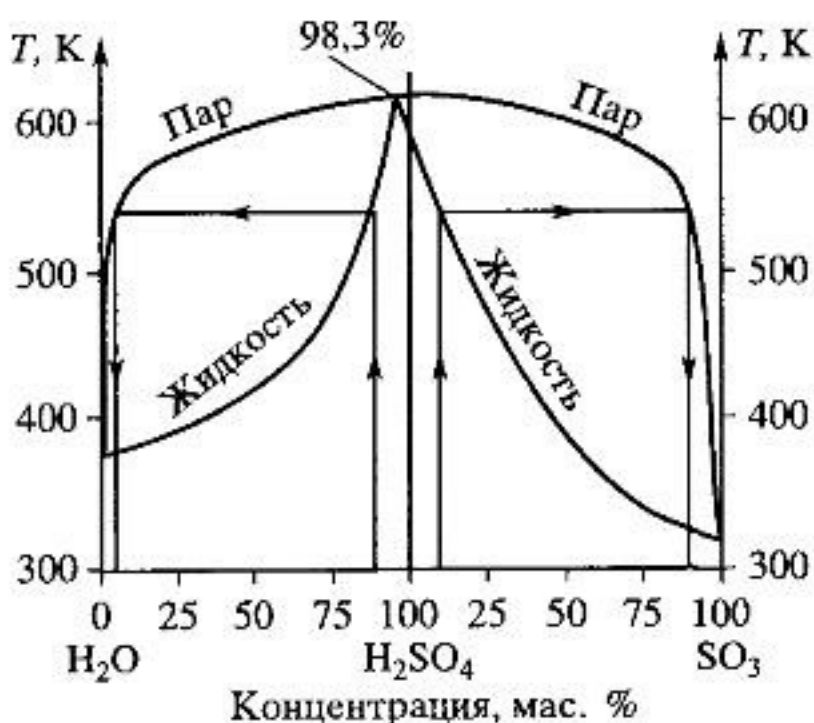


Рис. 6.32. Фазовая диаграмма тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$

ру и вызовет коррозию аппаратуры, и, если SO_3 абсорбировать олеумом, то поглощение будет неполным. Диоксид серы практически не абсорбируется.

Температура влияет на скорость абсорбции. С уменьшением температуры растут и растворимость газов (в данном случае SO_3), и скорость реакции в жидкой фазе (в данном случае образования H_2SO_4). При температуре менее 370 К SO_3 поглощается практически на 100%.

Таким образом, максимально возможное поглощение SO_3 достигается при следующих условиях: концентрация H_2SO_4 в жидкости должна быть близка к азеотропной (98,3%) и температура процесса не должна превышать значения 350 К.

Схема абсорбции. Сформулируем основные требования к процессу абсорбции в производстве серной кислоты: продукт – олеум (раствор SO_3 в H_2SO_4); максимально возможное поглощение SO_3 ; минимальное содержание серной кислоты в отходящих газах. Этим требованиям отвечает двухстадийная (двухбашенная) схема абсорбции (рис. 6.33).

Выходящий из реактора газ, содержащий SO_3 , последовательно проходит олеумный 1 и моногидратный 2 абсорберы. Другой реагент – H_2O – противотоком подается в моногидратный абсорбер, название которого происходит из технического названия образующейся кислоты – моногидрата. Для обеспечения нужной для поглощения концентрации H_2SO_4 в поглощающей жидкости (98,3%) в абсорбере организована ее интенсивная циркуляция. Вследствие большого орошения в абсорбере увеличение концентрации за проход жидкости составляет не более 1–1,5%. Образование серной кислоты и абсорбция триоксида

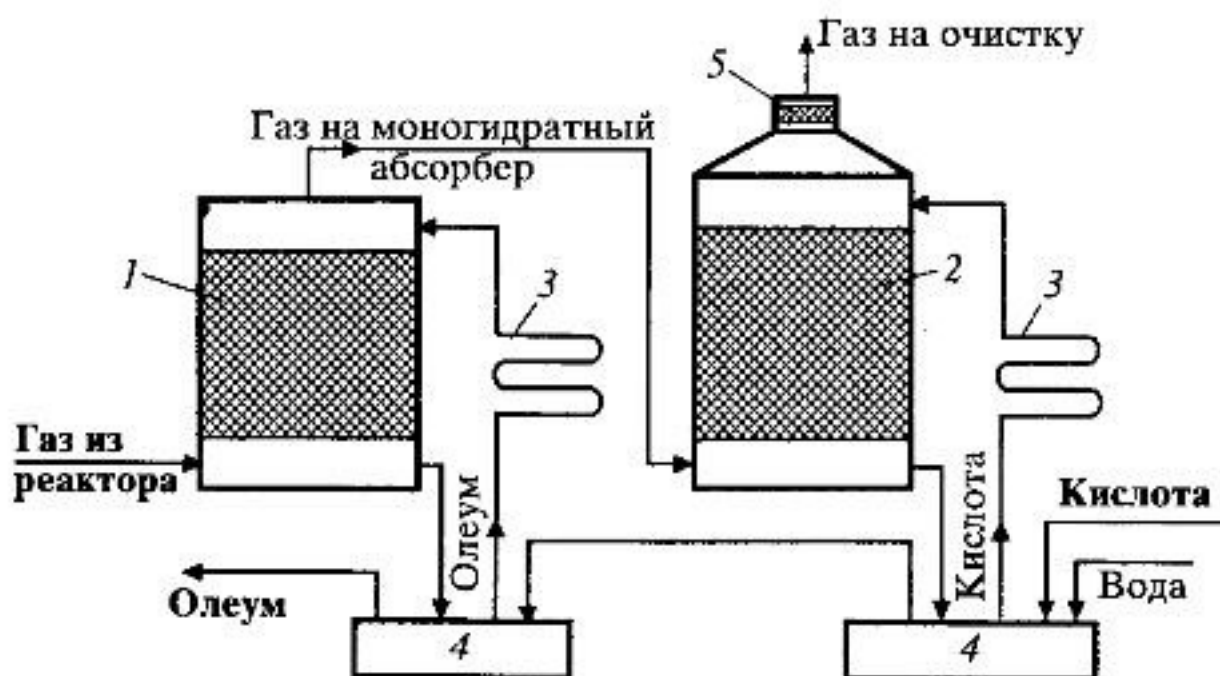


Рис. 6.33. Схема отделения абсорбции в производстве серной кислоты:

1 – олеумный абсорбер; 2 – моногидратный абсорбер; 3 – холодильники; 4 – сборники кислоты; 5 – брызгоотделитель

серы — экзотермические процессы. Выделяющаяся теплота абсорбции отводится в холодильник 3, установленном на линии циркуляции. Концентрационные и температурные условия абсорбции обеспечивают полное поглощение SO_3 и минимальное образование сернокислотного тумана.

Часть циркулирующей через моногидратный абсорбер кислоты поступает в олеумный абсорбер. За счет интенсивной циркуляции жидкости в нем абсорбция осуществляется 20%-ным раствором SO_3 в H_2SO_4 , который частично отбирается как конечный продукт — олеум. Таким образом, в данной схеме выполняются основные требования: в олеумном абсорбере образуется продукт, а моногидратный абсорбер обеспечивает полное поглощение SO_3 .

В случае необходимого получения продукта в виде моногидрата, из схемы исключают олеумный абсорбер (однобашенная схема абсорбции).

Система двойного контактирования и двойной абсорбции (ДК/ДА). Несмотря на довольно большую степень превращения — 98%, мощные сернокислотные системы, производящие до 540 т продукта в сутки, ежечасно выбрасывают в атмосферу более 300 кг диоксида серы. Под действием солнечной энергии и частиц пыли, выступающих в роли катализатора, в атмосфере SO_2 может окисляться до SO_3 , что может привести к образованию кислых дождей и даже — к экологической катастрофе.

Увеличить степень превращения SO_3 , образующегося в ходе протекания экзотермической реакции, сопровождающейся уменьшением объема, можно снижением температуры в последних слоях реактора ниже 610 К или увеличением давления выше 1,2 МПа. Но возможность снижения температуры ограничена активностью катализатора, а увеличение давления усложняет инженерное оформление процесса.

Другим эффективным способом увеличения степени превращения обратимой реакции является удаление ее продукта (см. разд. 3.2.7). Функциональная схема такого способа показана на рис. 6.34. Подсистема получения сернистого газа (обжиг серосодержащего сырья) принципиально не меняется. Полученный сернистый газ частично окисляется в первом реакторе, после чего в первой (промежуточной) ступени абсорбции из него удаляется SO_3 . Далее оставшийся SO_2 окисляется во втором реакторе, и газ направляется на вторую абсорбцию. В отсутствие SO_3 окисление SO_2 во втором реакторе будет более полным. Каждый реактор состоит из адиабатических слоев катализатора с промежуточными теплообменниками подобно реактору в схеме одинарного окисления (см. рис. 6.31).

Организация данной схемы требует двойной нагрев реакционной смеси: в первом реакторе от ~320 К до достижения значения темпера-

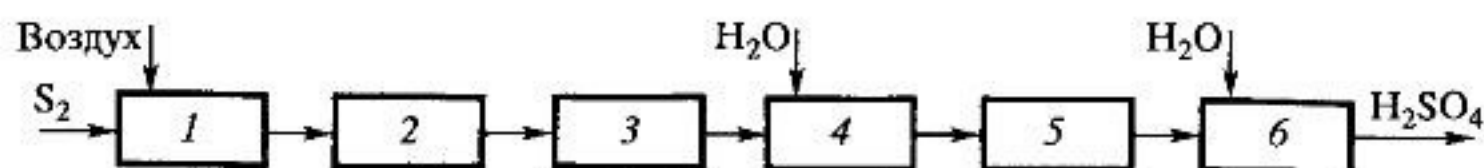


Рис. 6.34. Функциональная схема производства серной кислоты по методу «двойное контактирование — двойная абсорбция»:

1 — получение SO_2 ; 2 — промывка обжигового газа; 3, 5 — первая и вторая система окисления SO_2 ; 4, 6 — первая и вторая системы абсорбции

туры 690 К, необходимой перед первым слоем, и после его охлаждения до 320–340 К для промежуточной абсорбции SO_3 — перед вторым реактором. Нагрев осуществляется за счет теплоты реакции. Но во второй ступени окисляется низкоконцентрированный газ, теплоты реакции выделяется мало — необходимы теплообменники с большой поверхностью теплообмена. Увеличить общее количество выделяемой теплоты можно за счет увеличения начальной концентрации SO_2 . По этой причине в системах ДК/ДА используют газ, содержащий не менее 10% SO_2 . Во избежание перегрева катализатора в первом слое значения температуры на входе не должны превышать 695 К, для чего используют низкотемпературные катализаторы.

Технологическая схема стадий окисления и абсорбции в системе ДК/ДА представлена на рис. 6.35. На первой стадии окисления ис-

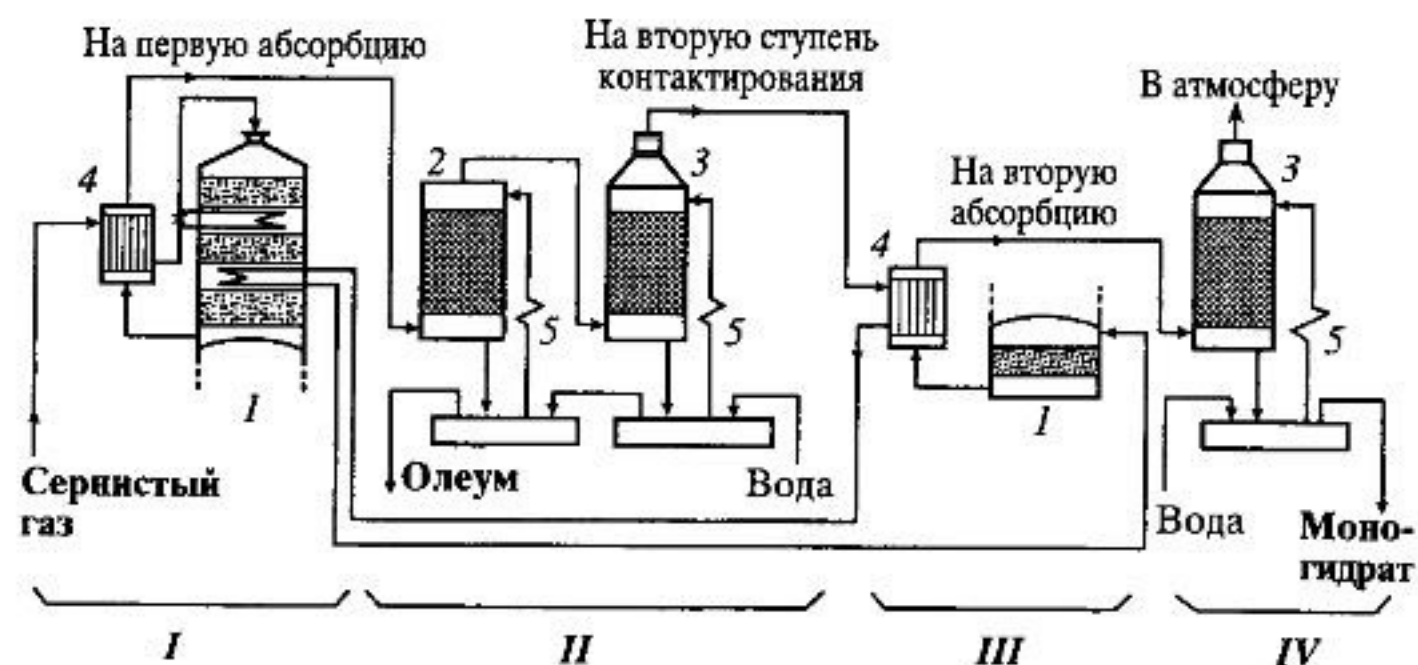


Рис. 6.35. Технологическая схема стадий контактирования и абсорбции в системе «двойное контактирование — двойная абсорбция»:

I, III — первая и вторая ступени окисления SO_2 ; II, IV — первая и вторая системы абсорбции SO_3 водой; I — реактор (первая и вторая ступени окисления, расположенные в одном корпусе, показаны отдельно); 2 — олеумный абсорбер; 3 — моногидратный абсорбер; 4 — выносные теплообменники реактора; 5 — холодильники кислоты

пользован трехслойный реактор 1. Концентрация SO_2 в поступающем газе составляет 9,5–10,5%, степень превращения на выходе из реактора – 90–95%. Промежуточная абсорбция SO_3 включает олеумный 2 и моногидратный 3 абсорберы, после которых в газе содержится только 0,6–1% триоксида серы. Поскольку во второй стадии теплоты выделяется мало (низкая концентрация SO_2), для нагрева газа до температуры реакции (690–695 К) используют теплообменник, расположенный после второго слоя первого реактора 1 (см. выбор оптимальной схемы теплообменников в разд. 5.7.3). Реакторы первой и второй ступени окисления конструктивно объединены в одном корпусе (на рис. 6.34 они показаны отдельно). Степень превращения оставшегося SO_2 составляет примерно 95%, общая степень превращения доходит до 99,6–99,8%.

Как видно, количество непревращенного SO_2 (и, следовательно, выбросов в атмосферу) в системе ДК/ДА уменьшается почти в 10 раз по сравнению с системой однократного контактирования, что требует дополнительных экономических затрат, так как поверхность теплообменников увеличивается в 1,5–1,7 раза.

6.2.3. Производство аммиака

Азот широко распространен в природе, он является одним из основных элементов белковых животных и растительных тел. В основном он находится в атмосфере в виде свободных молекул. Подсчитано, что на 1 га поверхности земли находится около 80 тыс. т азота. Но растения не могут непосредственно усваивать атмосферный азот. Для их питания необходимы неорганические соединения, растворимые в воде или слабых кислотах. Главным сырьевым источником производства азотных удобрений является азот атмосферы, так как применение минерального сырья для этой цели очень ограничено, ведь запасы натриевой селитры практически исчерпаны. Перевод азота из свободного (молекулярного) состояния в химически связанную форму определило название области химической технологии – «производство (или технология) связанного азота».

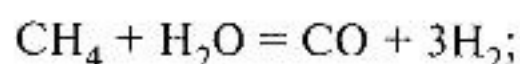
Из нескольких способов связывания молекулярного азота воздуха в виде азотсодержащих соединений основным стал аммиачный метод – получение аммиака из азота и водорода: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = \text{NH}_3$. Теоретические основы синтеза аммиака были заложены в исследованиях Ф. Габера в Германии в 1904–1907 гг., и там же К. Бош в 1913 г. создал первую промышленную установку.

В отличие от азота, водород в молекулярном виде почти не встречается в природе, тогда как в связанном виде его запасы весьма велики – (вода, нефть, газ). Раньше водород извлекали из воды через газифика-

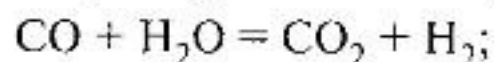
цию угля ($2C + O_2 = 2CO$ — газификация, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ — конверсия CO) и электролизом воды. Сейчас основным источником водорода являются природный газ (CH_4) и вода. Получаемый аммиак стал практически единственным источником связанного азота для многих других производств азотсодержащих соединений. Ежегодное потребление аммиака составляет десятки миллионов тонн в год. Его использование не ограничено производством удобрений. Основные пути переработки NH_3 представлены на рис. 6.36.

Функциональная схема производства аммиака. Химическая схема включает следующие реакции:

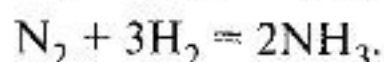
паровая конверсия метана



конверсия оксида углерода



синтез аммиака



Все реакции протекают с участием катализатора, и здесь записаны только основные стехиометрические уравнения. Технологические подсистемы включают очистку природного газа от серосодержащих соединений, которые являются каталитическими ядами, и очистку азотоводородной смеси от оксидов углерода. Функциональная схема

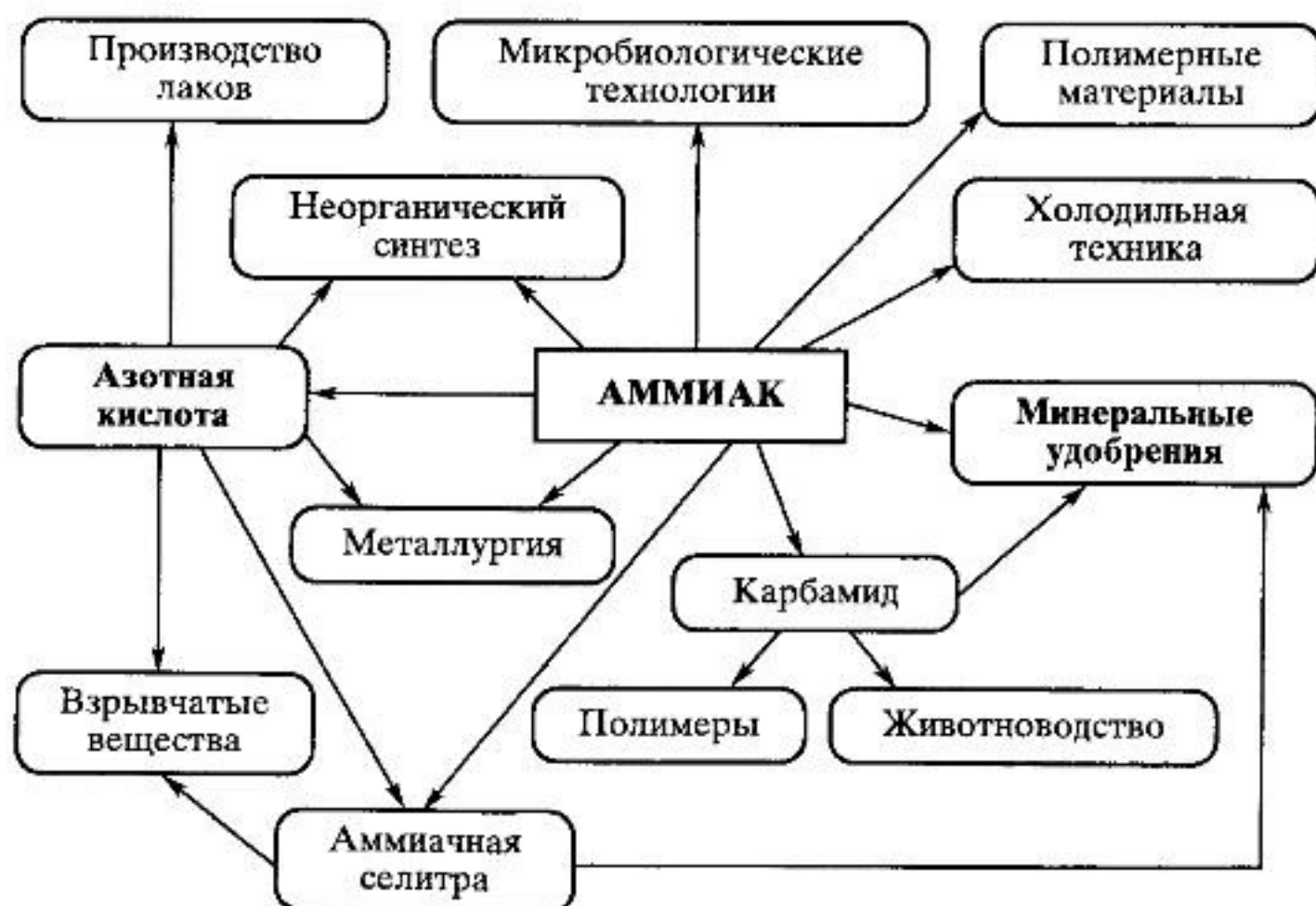


Рис. 6.36. Области применения аммиака в промышленности

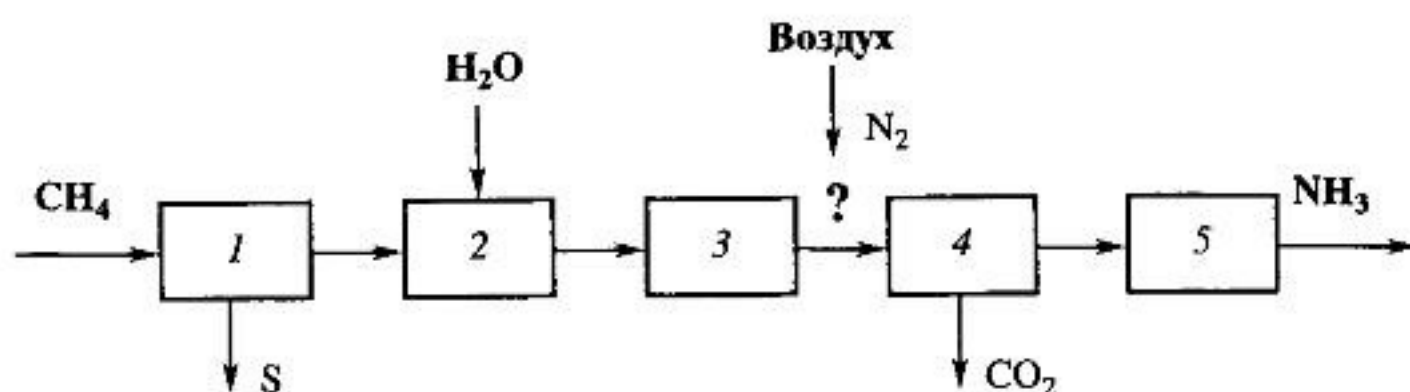


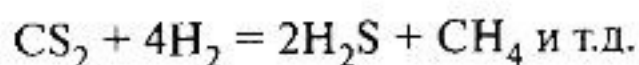
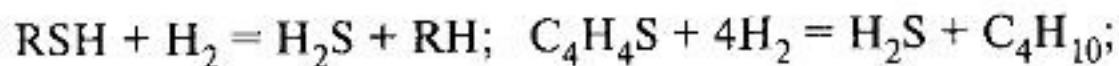
Рис. 6.37. Функциональная схема производства аммиака:

1 – очистка природного газа от серосодержащих соединений; 2 – конверсия метана; 3 – конверсия оксида углерода; 4 – очистка от оксидов углерода; 5 – синтез аммиака

производства аммиака показана на рис. 6.37. Вместо подсистемы получения элементарного азота стоит знак вопроса. При дальнейшем рассмотрении указанных подсистем способ выделения азота из воздуха будет обоснован.

Очистка природного газа от серосодержащих соединений. Природный газ содержит примеси серосодержащих соединений, включающие меркаптаны (RSH), тиофен (гетероциклическое соединение $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), сероуглерод (CS_2), сульфиды (R_2S), сероводород (H_2S) и др. Кроме того, на стадии извлечения газ одорируют – добавляют этилмеркаптан, обладающий сильным запахом. Одорирование придает специфический запах природному газу (метан – газ без запаха), так как в целях безопасности утечка взрывоопасного газа должна ощущаться окружающими. Несмотря на то, что содержание серы не велико (в среднем составляет несколько десятков мг/м^3), в целях избежания отравления катализаторов, используемых в производстве аммиака, ее содержание не должно превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$. Технологическая схема сероочистки показана на рис. 6.38.

Для очистки от малых количеств примесей эффективны сорбционные методы, в которых различные компоненты удаляются специфичными сорбентами. Чтобы избежать многоступенчатой сорбционной сероочистки, все серосодержащие соединения прежде «приводят» в одно состояние – их гидрируют до сероводорода:



Необходимый для гидрирования водород в виде азотоводородной смеси поступает со стадий конверсии метана и углерода. Процесс проводят при высоких температурах, так как используемый кобальт-молибденовый катализатор становится активен в этих реакциях при 670

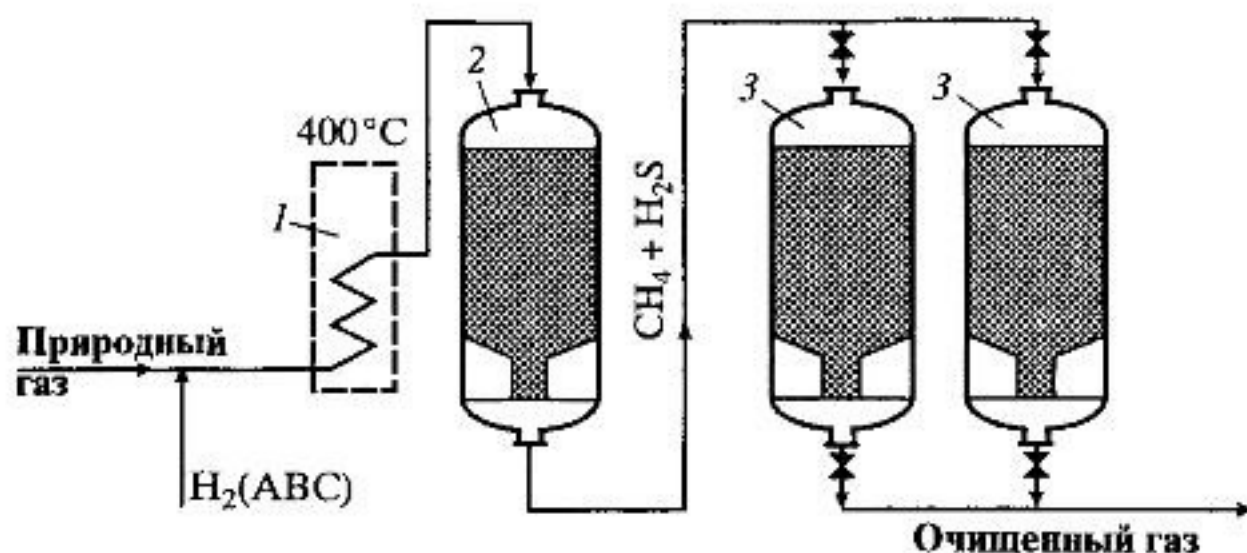
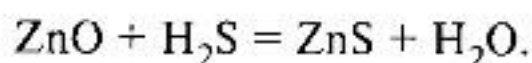


Рис. 6.38. Технологическая схема очистки природного газа от серосодержащих соединений:

1 – огневой подогреватель; 2 – реактор гидрирования; 3 – абсорберы; ABC – азотоводородная смесь

К. Выходящий из реактора гидрирования газ содержит серу только в виде H_2S и направляется в абсорбер, в котором и происходит, собственно, очистка газа. Поглотитель сероводорода – оксид цинка ZnO :



Полная, или *статическая*, сероемкость промышленного поглотителя при 670 К составляет 28% от его массы. Поглощение серы пористым зерном происходит послойно. На рис. 6.39, а приведены экспериментальные данные радиографии по заполнению таблетки поглотите-

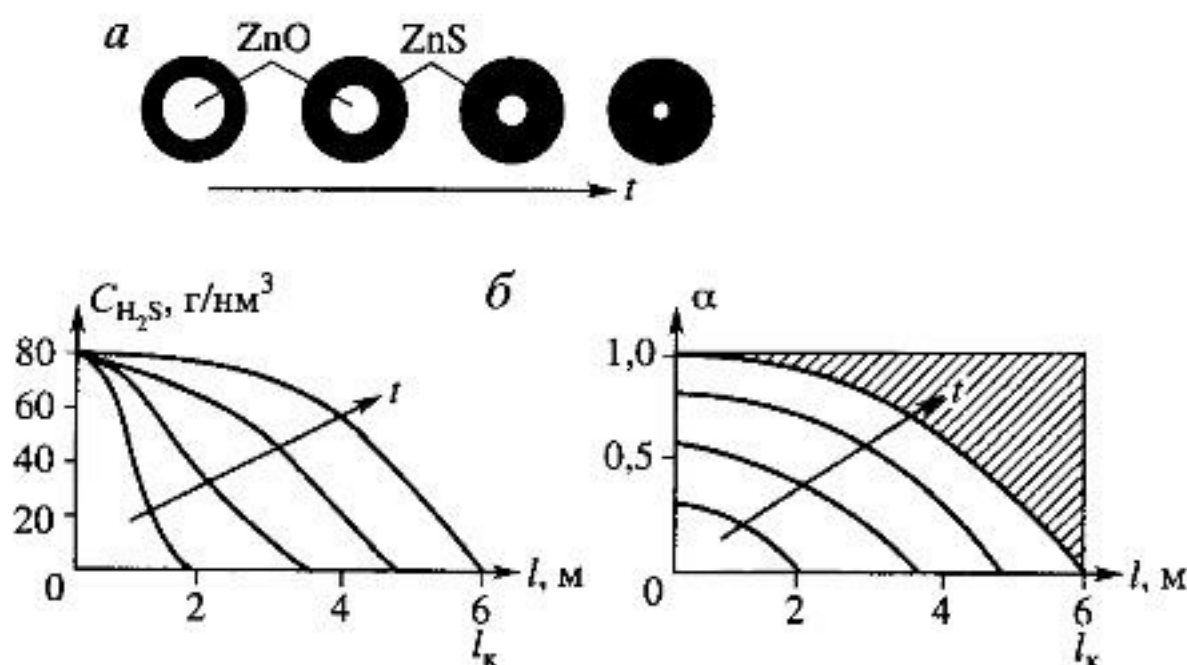


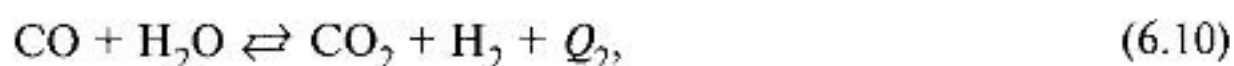
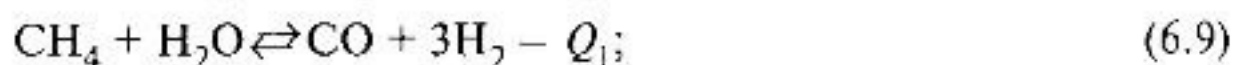
Рис. 6.39. Поглощение сероводорода оксидом цинка:

а – насыщение во времени t таблетки поглотителя серы (зачернено); б – изменение по длине слоя l и во времени концентрации сероводорода $C_{\text{H}_2\text{S}}$ и степени насыщения поглотителя сероводородом

ля сероводородом. В этом эксперименте сероводород содержал радиоактивный изотоп серы S^{34} . По мере протекания абсорбции из поглотителя извлекалась таблетка сорбента, разрезалась пополам и отрезанным торцом ставилась на фотопластинку. В месте контакта с ионизирующим излучением (в данном случае от радиоактивного изотопа серы, поглощенного оксидом цинка) фотопластинка чернела. Фиксируя таким образом распределение серы в поглотителе в разные моменты времени, было получено фронтальное продвижение серы вглубь зерна поглотителя, исходя из чего процесс в зерне катализа можно описывать моделью «с невзаимодействующим ядром» процесса «газ–твердое» (см. разд. 4.5.3).

В данном процессе используется однослойный абсорбер с неподвижным слоем зернистого поглотителя. Зона реакции (сорбции) занимает только часть слоя и продвигается по его высоте по мере насыщения сорбента серой (рис. 6.39, б; см. также разд. 4.12.2 и рис. 4.72). Когда концентрация серы в газе на выходе превышает допустимую (примерно через 2–3 месяца), поток переключают на другой абсорбер, а отработанный поглотитель заменяют свежим. Поскольку при этом сорбент насыщен не весь (ненасыщенная часть заштрихована на рис. 6.39, б), то фактическая, или *динамическая*, сероемкость промышленного поглотителя составляет 15–18%.

Конверсия метана. *Физико-химические свойства процесса.* Взаимодействие метана с водой протекает на никельсодержащем катализаторе и представлено двумя обратимыми реакциями:



первая из которых – эндотермическая, вторая – экзотермическая. Влияние температуры на эти реакции различно: ее повышение благоприятно скажется лишь на протекании первой. Поскольку сначала нужно обеспечить наиболее полное превращение метана, то температуру процесса целесообразно повышать. При этом равновесие второй реакции сдвинется влево. Конверсия метана протекает с увеличением объема, и следовательно, низкое давление будет способствовать более полному превращению метана.

Выбор давления в процессе конверсии метана. Итак, высокая температура и низкое давление термодинамически выгодны для конверсии метана. Но эти условия могут быть невыгодны для технологического процесса в целом. Конечная стадия – синтез аммиака – протекает при высоком давлении (30 МПа). Затраты энергии A на сжатие газа от давления P_1 до P_2 составляют

$$A = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nRT \left[1 - (P_2/P_1)^{(\gamma-1)/\gamma} \right],$$

где γ — показатель политропы.

Затраты энергии пропорциональны объему газа (числу молей n). При полном превращении метана и СО образуется 4 моля водорода, к которому для получения аммиака добавляется стехиометрическое количество азота — 4/3 моля. Если конверсию метана провести при термодинамически выгодных условиях — при атмосферном давлении, то в дальнейшем нужно будет сжать более пяти объемов азотоводородной смеси. Энергетические затраты будут меньше, если конверсию провести при промежуточном давлении, сжимая один объем газа — только метан (водяной пар поступает под давлением). Тогда энергия сжатия существенно уменьшится. Детальные техникоэкономические расчеты показали, что на стадии конверсии оптимальным будет давление 4 МПа. Таким образом, оптимальные условия конверсии метана (давление) в технологической схеме отличаются от оптимальных условий одиночного реактора (см. разд. 5.5.2).

Исходный состав реакционной смеси. В промышленных условиях реакция протекает практически до равновесия. Влияние давления на равновесие конверсии метана представлено в табл. 6.3.

Увеличение давления до 4 МПа при стехиометрическом соотношении пара к газу $\lambda = 2 : 1$ не позволяет достичь полного превращения даже при температуре 1300 К, при двукратном же избытке водяного пара ($\lambda = 4 : 1$) это достигается ($x_p = 99\%$). Такой исходный состав реакционной смеси использован в промышленности. Избыток H_2O также предотвращает образование углерода на катализаторе (см. разд. 3.2.8).

Таблица 6.3. Равновесные степени превращения метана x_p при различных температурах T , соотношениях пар:газ λ и давлениях P

T, K	x_p			
	$P = 0,1 \text{ МПа};$ $\lambda = 2 : 1$	$P = 4 \text{ МПа}^*;$ $\lambda = 2 : 1$	$P = 4 \text{ МПа};$ $\lambda = 4 : 1$	$P = 3,3 \text{ МПа}^*;$ $\lambda = 4 : 1^{**}$
900	0,74	0,19	0,30	—
1000	0,91	0,33	0,50	0,64
1100	0,997	0,54	0,74	0,87
1200	0,999	0,75	0,92	0,97
1300	~1	0,91	0,99	0,994

* Давление на выходе второй ступени конверсии метана.

** С добавлением воздуха перед шахтным конвертором.

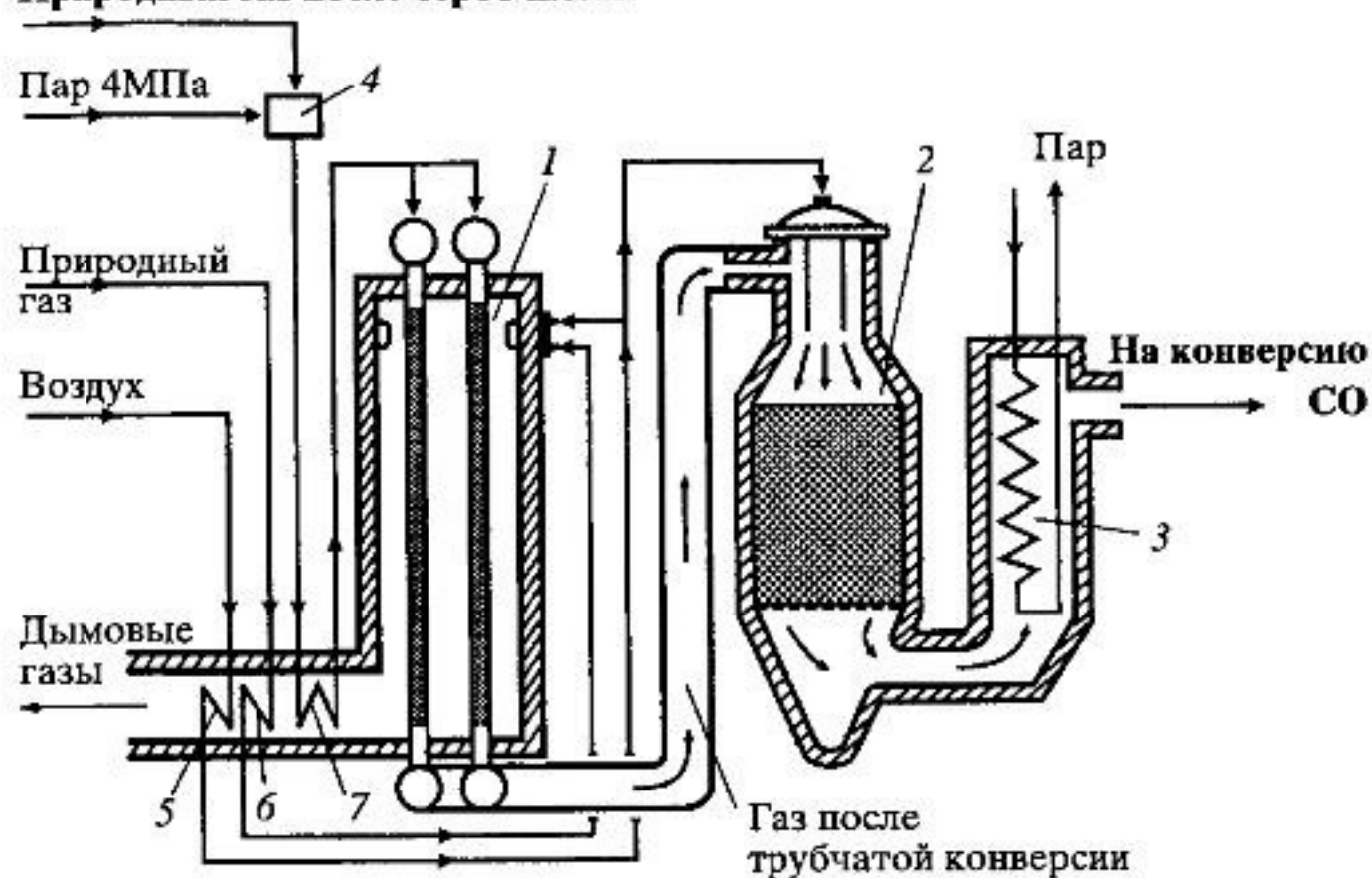
Аппаратурно-технологическое оформление конверсии метана. Как было уже отмечено ранее, протеканию процесса способствует высокая температура. Катализатор в этих условиях весьма активен, и равновесие достигается быстро, поэтому достигаемое в реакторе превращение можно с достаточной точностью определить из равновесных данных. Конверсия метана — реакция эндотермическая: тепловой эффект взаимодействия метана с водой по уравнению (6.9) $Q_1 = -206,4$ кДж/моль и превалирует над экзотермическим эффектом другого этапа [уравнение (6.10)] $Q_2 = +41,0$ кДж/моль. Необходимую теплоту можно подвести через стенки обогреваемых труб, в которых находится катализатор и протекает реакция, т.е. осуществить процесс в трубчатом реакторе, или, как его называют, в трубчатой печи. Обогрев осуществляется сжиганием природного газа в факельных инжекционных горелках. Дымовые газы с температурой 1200–1300 К отводятся из нижней части реактора. Температура, необходимая для полного превращения метана (1300 К), органичена термостойкостью металла, из которого сделаны трубки, поэтому допускаемый нагрев не превышает значений температуры 1180–1200 К. Максимальная температура на выходе из слоя будет, естественно, ниже: 1080–1100 К и превращение метана не превысит 75% (см. табл. 6.3).

Необходима вторая ступень конверсии. Она представлена адиабатическим реактором, или, как его называют, шахтным конвертором, стенки которого футерованы внутри высокотемпературным материалом (бетоном) для предохранения корпуса от перегрева. Необходимую температуру создают подачей в реактор воздуха; часть метана сгорает, и температура повышается до 1230–1280 К. Если в трубчатом реакторе теплота подводится внешним теплообменом, то в шахтном реакторе — внутренним теплообменом.

Технологическая схема конверсии метана приведена на рис. 6.40.

Образование азотно-водородной смеси. На функциональной схеме производства аммиака (см. рис. 6.37) в месте ввода азота поставлен знак вопроса. В шахтном конверторе подачей воздуха, точнее, кислорода воздуха обеспечивается нужный температурный режим процесса, но так как с воздухом вводится и азот, необходимый для синтеза аммиака, шахтный конвертор еще выполняет функцию выделения азота из воздуха. Количество подаваемого воздуха должно быть таким, чтобы соотношение водород : азот было стехиометрическим для синтеза аммиака, т.е. соответствовало 3 : 1.

Температура газа после шахтного конвертора достигает 1230–1280 К, а давление из-за гидравлического сопротивления реакторов немного падает — 3,3 МПа. И разбавление реакционной смеси азотом (инертным газом), и уменьшение давления способствуют сдвигу равновесия вправо. Равновесные степени превращения метана для состава такой

Природный газ после сероочистки**Рис. 6.40. Технологическая схема конверсии метана:**

1 – трубчатая печь; 2 – шахтный конвертор; 3 – котел-утилизатор; 4 – смеситель; 5–7 – подогреватели

смеси приведены в последнем столбце табл. 6.3. Ниже приведено содержание компонентов (в мас. %), образующих сухой газ после выхода из шахтного реактора:

H_2	57–58
N_2	22–23
CO	12–12,5
CO_2	7,5–8
CH_4	0,3
Водяной пар	35–39

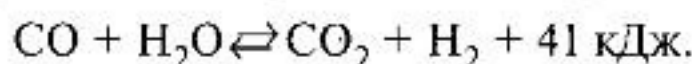
Теплота реакционной смеси после реактора утилизируется в котле-утилизаторе 3 (см. рис. 6.40).

Конечно, процесс можно провести только в шахтном конверторе. Аппаратурно это выгодно: теплота сгорания природного газа выделяется внутри реактора, и ее использование для поддержания режима эндотермической реакции будет наиболее полным (в трубчатом реакторе необходимо преодолеть термическое сопротивление стенки и зернистого слоя катализатора). В этом случае в шахтный конвертор

дополнительно подают воздух, обогащенный кислородом, так как количество азота должно быть дозировано, а теплоты подвести надо достаточно много, и кислорода воздуха не хватает. Одноступенчатая парокислородовоздушная конверсия метана была распространена ранее. Вследствие затруднений, возникающих на стадиях утилизации теплоты реакционной смеси и отделения продуктов горения, оптимизация схемных решений превалировала над оптимизацией процесса в реакторе, поэтому современные производства аммиака включают двухступенчатую конверсию метана.

Конверсия СО. *Физико-химические свойства процесса.* Высокая температура на стадии конверсии метана не позволяет использовать потенциал СО для получения водорода. Избирательную конверсию СО при низких температурах, исключаящую обратное протекание реакции (6.10), проводят, используя специфическое действие катализатора. Селективными катализаторами конверсии СО являются железохромовый и медьсодержащий. Первый из них активен в области температур 600–700 К, ограничение температурного интервала второго, более активного (480–530 К) катализатора обусловлено его дезактивацией при более высоких температурах.

Конверсия СО – обратимая экзотермическая реакция:



Подобно окислению SO_2 реакцию проводят в реакторе с адиабатическими слоями катализатора с охлаждением реакционной смеси между ними. Технологическая схема с промежуточным котлом-утилизатором приведена на рис. 6.41. Здесь же отображена диаграмма « $T-x$ ». В первом слое (реакторе) загружен более термоустойчивый железохромовый катализатор, а во втором – высокоактивный медьсодержащий. Соотношение пар : газ составляет (0,6–0,7) : 1. Остаточное содержание СО не превышает 0,3–0,5%.

В некоторых схемах промежуточное охлаждение осуществляют впрыском конденсата, и за счет испарения воды температура между слоями снижается. Одновременно с этим увеличивается соотношение пар : газ, т.е. избыток одного из реагентов, и необходимая степень превращения достигается при более высоких температурах. Такая схема используется в случае загрузки в оба слоя железохромового катализатора.

Очистка от оксидов углерода. *Очистка от диоксида углерода.* Конвертированный газ содержит 17–18% CO_2 и 0,3–0,5% СО. Первая примесь – балласт для синтеза аммиака, вторая – яд катализатора. Эти примеси надо удалить. Удаление сорбцией требует специфических сорбентов (два удаляемых компонента), необходимых в большом количестве (содержание CO_2 – до 20%). В настоящее время используется два специфических способа очистки от оксидов углерода.

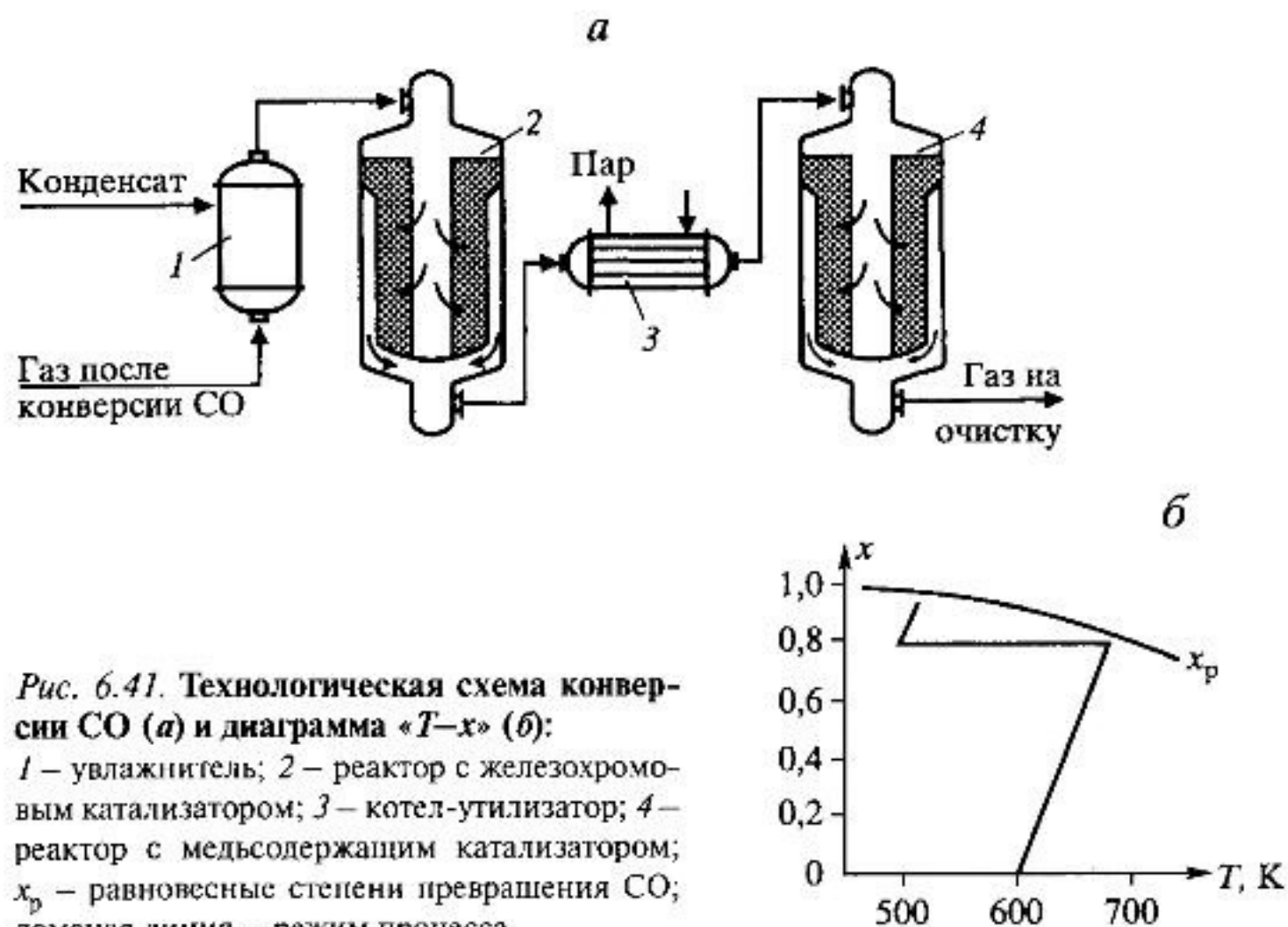
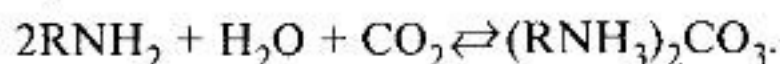


Рис. 6.41. Технологическая схема конверсии СО (а) и диаграмма «Т-х» (б):

1 – увлажнитель; 2 – реактор с железохромовым катализатором; 3 – котел-утилизатор; 4 – реактор с медьсодержащим катализатором; x_p – равновесные степени превращения СО; ломаная линия – режим процесса

Физико-химические свойства процесса. Диоксид углерода абсорбируют 19–21%-ным водным раствором моноэтаноламина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$:



Эта стадия называется МЭА-очистка. Поглощение CO_2 (карбонизация раствора МЭА) – обратимый процесс. С повышением температуры равновесие сдвигается влево, т.е. возможна регенерация сорбента (см. разд. 5.6.2).

Технологическая схема МЭА-очистки включает два основных аппарата: абсорбер и десорбер (рис. 6.42).

Над чистым МЭА-раствором равновесное давление CO_2 мало, и потому газ и жидкость подают противотоком (см. разд. 5.6.2). Абсорбер – вертикальный газожидкостный реактор насадочного или тарельчатого типа, разделенный на две секции. Сначала газ проходит нижнюю секцию абсорбера, где происходит поглощение основного количества CO_2 . Эта секция орошается не полностью (грубо) регенерированным МЭА-раствором. Доочистка происходит в верхней секции аппарата – газ, орошаемый тонко регенерированным (чистым) МЭА-раствором, выходит с остаточным содержанием CO_2 не более 0,03% (об.). Температура абсорбции не превышает 330 К.

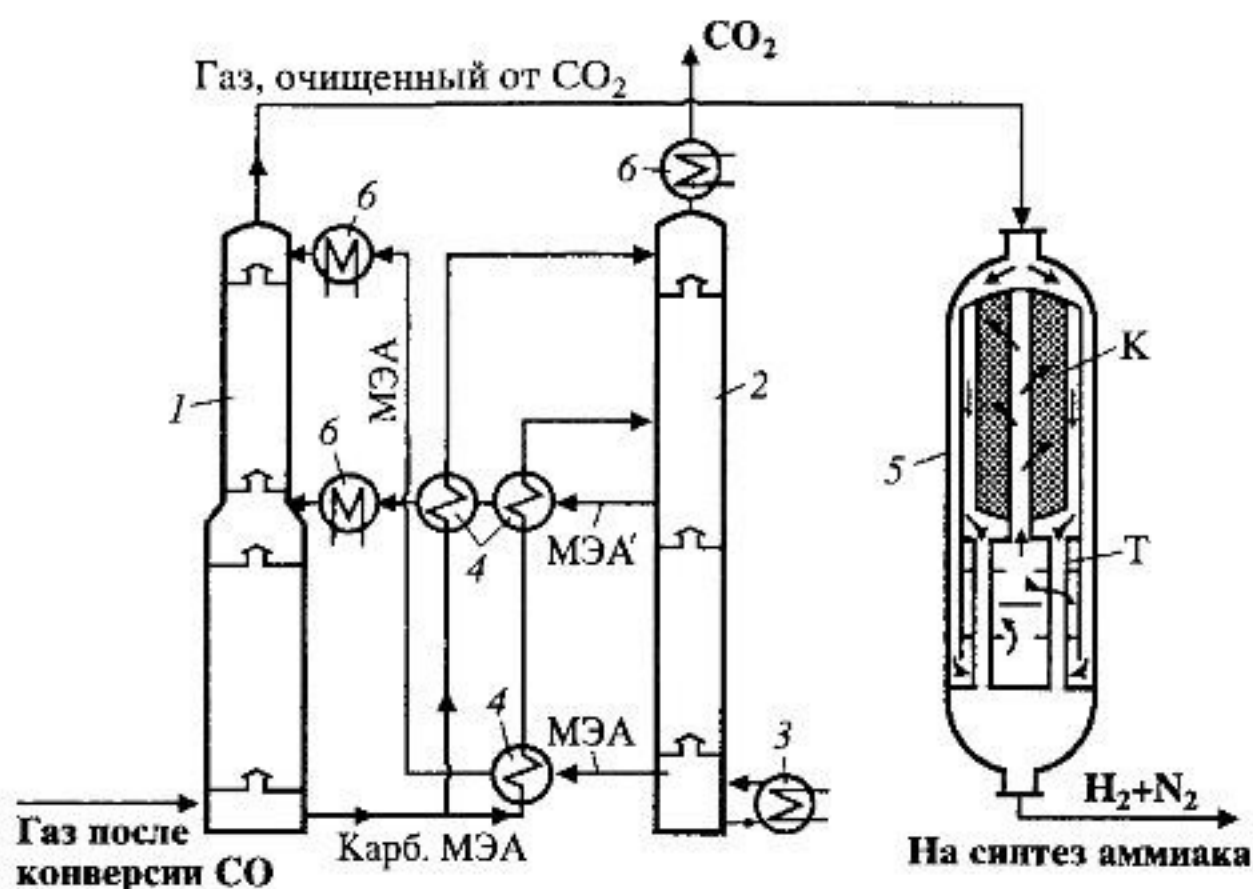


Рис. 6.42. Технологическая схема очистки газа от CO_2 (МЭА-очистка) и CO (метанирование):

1 – абсорбер; 2 – десорбер; 3 – кипятильник; 4 – теплообменники; 5 – реактор метанирования (К – катализатор, Т – теплообменник); 6 – холодильники; МЭА – моноэтаноламин; МЭА' – не полностью регенерированный МЭА; карб. МЭА – карбонизированный МЭА

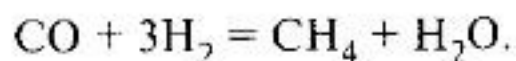
Насыщенный раствор, содержащий углекислоту в количестве 80–100 г/л, нагревается в рекуперативных теплообменниках и двумя потоками направляется в десорбер. Теплота на десорбцию подается через паровой кипятильник. Чистый раствор отбирают в нижней части десорбера, грубо регенерированный – из середины колонны. После охлаждения эти потоки направляются обратно в абсорбер. Десорбция происходит при температуре 380–390 К. Организация схемы «регенерация с рециклом» позволяет в чистом виде выделить примесь и исключить постоянное потребление сорбента (только на компенсацию потерь). Чистый CO_2 используют в других производствах (карбамида, твердой углекислоты и др.).

В последнее время в качестве поглотителя используется также раствор NaOH .

Очистка от оксида углерода. Так как раствор МЭА не поглощает оксид углерода, выходящий газ содержит CO . Как примесь его не выделяют, а превращают в метан, безвредный для катализатора и инертный в процессе синтеза аммиака.

Физико-химические свойства процесса. Остаточное содержание оксида углерода мало (~0,5%), и вместо удаления его обезреживают (дез-

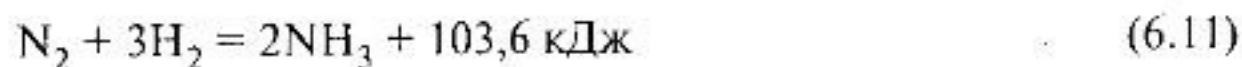
активируют как катализаторный яд) реакцией, обратной конверсии метана (метанирования):



Процесс проводят при низкой температуре (500–550 К) с использованием никелевого катализатора при большом избытке водорода [около 75% в азотоводородной смеси (АВС)].

Технологическая схема состоит из одного аппарата. После стадии МЭА-очистки газ подогревают и направляют в реактор, содержащий никелевый катализатор (реактор метанирования на рис. 6.42). Так как содержание СО мало и адиабатический разогрев составляет лишь несколько десятков градусов, используют однослойный реактор. В очищенном газе, поступающем на синтез аммиака (синтез-газе), содержание СО не должно превышать $20 \cdot 10^{-6}$ об. долей (20 ppm – миллионных долей). Суммарное содержание метана (непревращенного и образовавшегося в результате метанирования) в синтез-газе составляет до 1%.

Синтез аммиака. Физико-химические свойства процесса. Синтез аммиака



протекает на катализаторе, в качестве которого используют пористое железо с добавками стабилизирующих и промотирующих элементов (Al, K, Ca и др.). Данный катализатор активен и термически устойчив в области температур 650–830 К. Реакция обратимая, протекает с выделением теплоты и уменьшением объема. Согласно принципу Ле-Шателье понижение температуры и повышение давления сдвигает равновесие реакции в сторону увеличения содержания аммиака. АВС – не идеальный газ, и константа равновесия реакции K_p сложным образом зависит от температуры T и давления P . В справочной литературе приведены точные формулы для расчета K_p и данные по равновесию. Для приближенных расчетов в области температур 600–900 К и давлений 20–40 МПа можно воспользоваться аппроксимирующим уравнением

$$\ln K_p = -29,44 + 12770/T - 0,4 \ln P;$$

здесь K_p определена для стехиометрического уравнения (6.11) и размерностей: $T[\text{К}]$, $P[\text{атм}]$.

Если исходная стехиометрическая смесь содержит 1 моль N_2 и 3 моля H_2 , то при равновесной степени превращения x_p останется $(1 - x_p)$ молей N_2 и $3(1 - x_p)$ молей H_2 ; образуется $2x_p$ молей NH_3 , а общий объем смеси уменьшится и станет равным $(4 - 2x_p)$. Объемные концентрации N_2 , H_2 и NH_3 станут равными, соответственно, $(1 - x_p)/(4 - 2x_p)$, $3(1 - x_p)/(4 - 2x_p)$ и $2x_p/(4 - 2x_p)$. Тогда равновесие реакции

Таблица 6.4. Равновесные степени превращения x_p стехиометрической азотоводородной смеси в аммиак

T, К	x_p , при P (МПа)				
	0,1	1	10	30	100
600	0,0810	0,140	0,61	0,78	0,89
700	0,0024	0,036	0,33	0,57	0,78
800	0,0008	0,012	0,15	0,36	0,63
900	0,0003	0,005	0,07	0,21	0,47

описывается уравнением

$$K_p = \left[\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right]_{\text{равн}} = \frac{4^2 (2 - x_p)}{3^3 P^2} \frac{x_p^2}{(1 - x_p)^4},$$

откуда можно найти равновесные степени превращения (табл. 6.4).

При атмосферном давлении (0,1 МПа) превращение очень мало. Область давлений синтеза, при которых степень превращения представляет промышленный интерес (более 20%), находится выше 20 МПа. Оптимальным же будет осуществление процесса при 30–32 МПа – эти данные были получены из технико-экономического обоснования синтеза. Реализация более высокого давления резко увеличивает затраты на оборудование и компрессию, а понижение давления увеличивает затраты, связанные с малым выходом аммиака. Эти условия используются в современных агрегатах производства аммиака. Далее при анализе процесса в системе синтеза будем использовать не традиционную степень превращения азотоводородной смеси x , а концентрацию аммиака z в реакционной смеси, связанные соотношением

$$z = x/(2 - x).$$

Для смеси, содержащей количество инертных веществ, равное i ,

$$z = \frac{(1 - i)x}{2 - (1 - i)x}.$$

Технологическая схема процесса. В выбранных условиях температуры и давления достигается далеко не полное превращение исходной смеси – выходящий газ содержит около 16% NH_3 (степень превращения 27–28%), поэтому для полноты использования АВС используют рецикл (см. разд. 5.6.2), т.е. после прохождения реактора отделенные от продукта (аммиака) непрореагировавшие H_2 и N_2 опять возвраща-

ют в аппарат. Эта схема была описана ранее (см. разд. 5.3, рис. 5.6). Аммиак выделяют конденсацией сначала в воздушном холодильнике, а затем — в конденсационной колонне при значениях температуры $-2 \div -5^\circ\text{C}$. Тем не менее, полностью выделить аммиак не удастся, и на входе в реактор синтеза содержание аммиака в АВС составляет 3%.

Реакционная смесь содержит до 1,4% инертных веществ (CH_4 и Ar , попадающий с воздухом). Если их не отводить с продуктом, они будут накапливаться в рецикле. Содержание инертных веществ в циркулирующем газе поддерживают на уровне 16% путем вывода (отдувки) части газа. Отдувка составляет около 8% от потока свежего синтез-газа, который, в свою очередь, составляет меньше трети циркулирующего потока. Расход синтез-газа на тонну аммиака не превышает 2600 нм^3 . В современном агрегате аммиака мощностью 1360 т/сут циркулирующий поток составляет около 450 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Реактор синтеза аммиака. Протекание обратимой экзотермической реакции синтеза аммиака обуславливает необходимость отвода теплоты для поддержания в реакционной зоне температуры, близкой к оптимальной, рассчитанной теоретически — кривая 2 на рис. 6.43. Это реализуют или в трубчатом реакторе с охлаждением, или в многослойном с промежуточным теплообменом. Схемы реакторов показаны на рис. 6.44.

Рис. 6.43. Диаграмма « T – z » режима процесса в реакторе синтеза аммиака:

1 — равновесные концентрации; 2 — оптимальные температуры; 3 — процесс в многослойном реакторе; 4, 5 — процесс в трубчатом реакторе (одинарные и двойные трубки соответственно)

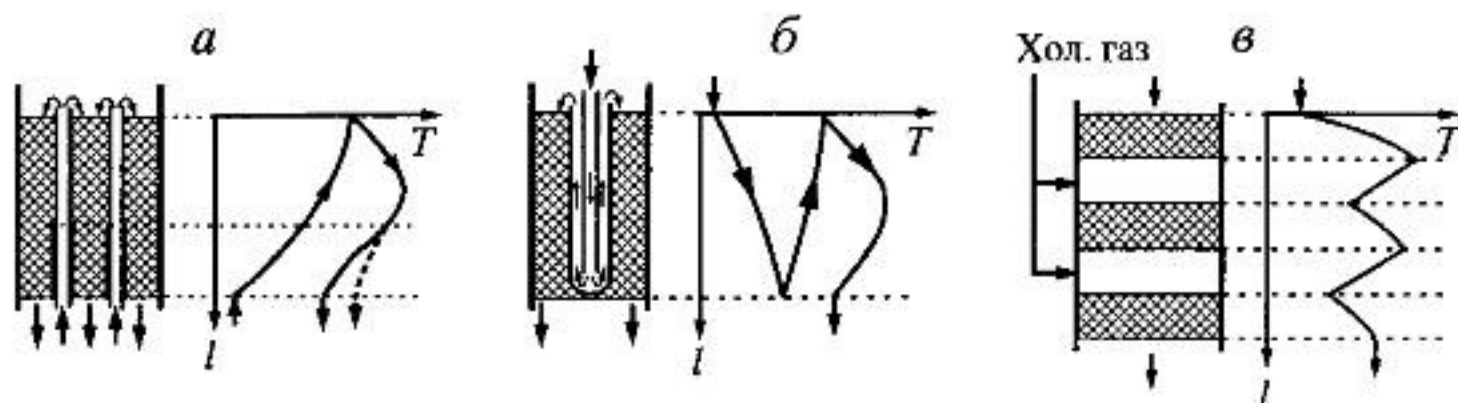
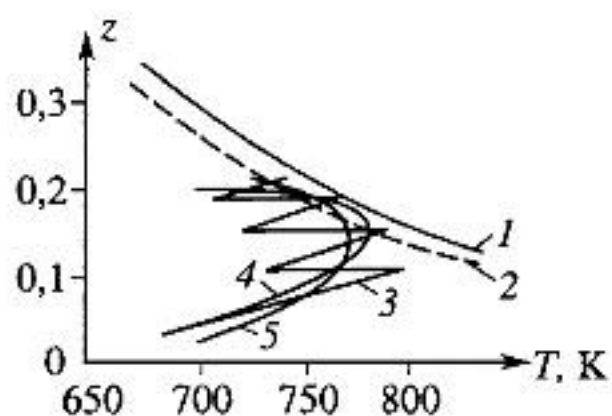


Рис. 6.44. Схемы реакторов синтеза аммиака и профили температур в них:

а — с простыми противоточными трубками; б — с двойными трубками (трубками Филда); в — многослойный

В трубчатом реакторе теплота из реакционной зоны отводится к свежей реакционной смеси — это автотермический реактор (см. разд. 4.10.5). Катализатор располагают в межтрубном пространстве. Газ поступает в трубки (рис. 6.44, а), нагревается и по выходе из них поворачивает противотоком в слой катализатора. Здесь же приведен профиль температур в реакторе, а на рис. 6.43 в координатах « $T-z$ » — режим процесса в слое. Слой катализатора в нижней части может сильно охлаждаться. Более равномерный профиль в слое можно получить, изолировав часть трубок. Пунктиром на рисунке показано изменение профиля температур в результате изоляции части трубок.

Такой же эффект может быть достигнут использованием трубок Фильда (двойных) — рис. 6.44, б. Газ поступает во внутренние трубки, затем заворачивает в кольцевое пространство между внутренними и наружными трубками. Проходя его, газ нагревается от слоя катализатора и одновременно отдает часть теплоты газу во внутренних трубках. Таким образом, нагрев осуществляется более плавно, что улучшает режим в слое. Процесс регулируют изменением начальной температуры T_n в слое путем подвода части холодного газа непосредственно перед слоем. В автотермическом реакторе возможна неоднозначность режима и его неустойчивость. Поэтому пределы изменения T_n ограничены.

В многослойном реакторе (рис. 6.44, в) процесс проводится адиабатически в нескольких слоях с промежуточным охлаждением. Конструкцию реактора можно сделать более компактной, если температуру между слоями снижать вводом холодного газа. Регулируя величину поддува, режим процесса приближают к теоретическому. В последнее время данная конструкция реактора получила широкое распространение.

Во всех типах реакторов предварительный нагрев газа в теплообменнике происходит потоком, выходящим из слоя катализатора. Все элементы реактора: слои катализатора, теплообменники, смесители располагаются в одном корпусе высокого давления. Поступающий холодный газ проходит в узком кольцевом пространстве вдоль стенок, предохраняя их от нагрева. Это сохраняет прочность корпуса, несущего нагрузку высокого давления. Общий вид трубчатого и многослойного реакторов показан на рис. 6.45. Из-за внешнего вида современных реакторов, представляющих вертикально стоящие цилиндрические аппараты с внутренним диаметром 2400 мм, толщиной стенок — 265 мм, высотой — 19,4 м, их называют колоннами синтеза аммиака.

Энерготехнологическая система в производстве аммиака. Сжатие природного газа и технологического воздуха до 4,5 МПа, а также азотоводородной смеси до 32 МПа и ее циркуляция в подсистеме синтеза осуществляется с помощью мощных турбокомпрессоров. Кроме них в энергетической системе задействован еще ряд машин. Общее потребление энергии, необходимой для получения 1 т NH_3 , составляет

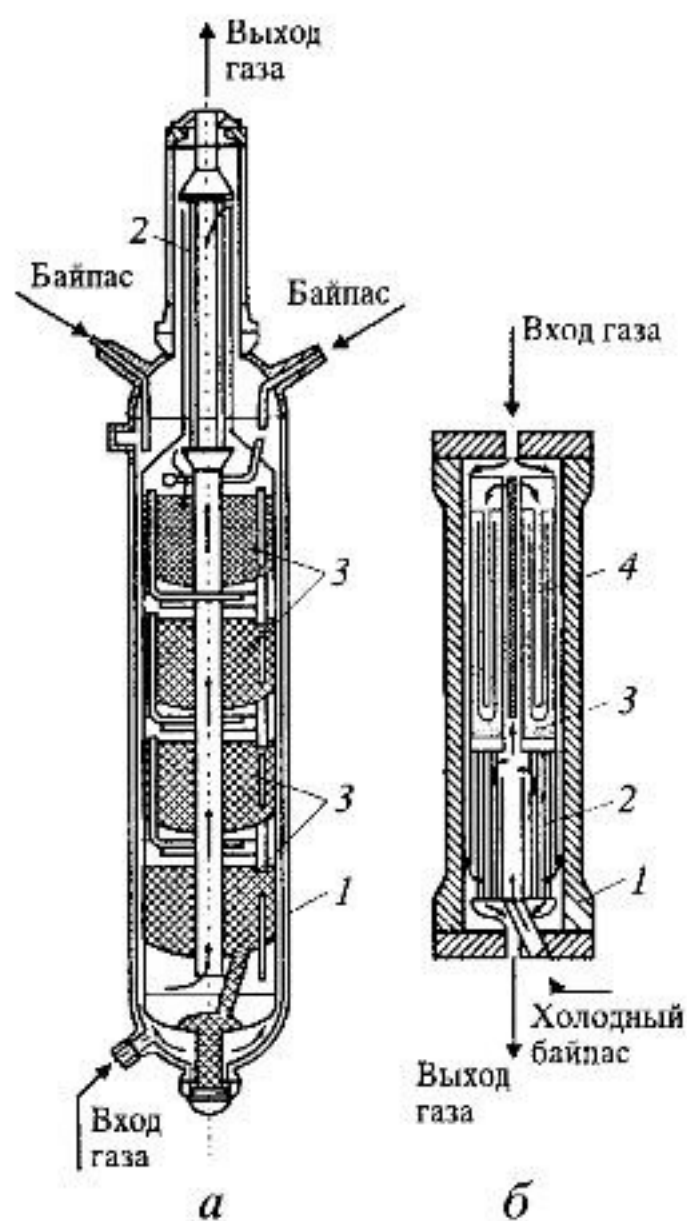


Рис. 6.45. Общий вид реакторов синтеза аммиака:

а — многослойный с радиальными слоями;
б — с теплообменными двойными трубками Фильда; 1 — корпус; 2 — теплообменник; 3 — катализатор; 4 — трубка Фильда

880–900 кВт·ч. Наиболее энергоемким элементом данной ХТС является компрессор синтез-газа с частотой вращения вала около 11000 мин^{-1} , он потребляет более половины энергии всего производства аммиака. Применение для привода этого компрессора электродвигателя практически не реализуемо, поэтому используется паровая турбина с энергоносителем — паром с высокими параметрами (давление достигает 10 МПа, а температура — $720\div 740 \text{ К}$). Для привода других компрессоров также используют паровые турбины на энергоносителях с меньшими параметрами. Покрытие потребляемой мощности возможно либо за счет подвода энергии со стороны, либо использования собственных энергоносителей, в частности, энергетического водяного пара.

В производства аммиака имеются высокопотенциальные технологические потоки: конвертированный и дымовые газы после конверсии метана, синтез-газ после метанирования, газ после конверсии метана. Однако их энергии и потенциала не достаточно для образования пара с высокими параметрами. Необходим дополнительный высокотемпературный источник энергии. Таким источником является вспомогательный котел *б* с огневым обогревом от дополнительного энергетиче-

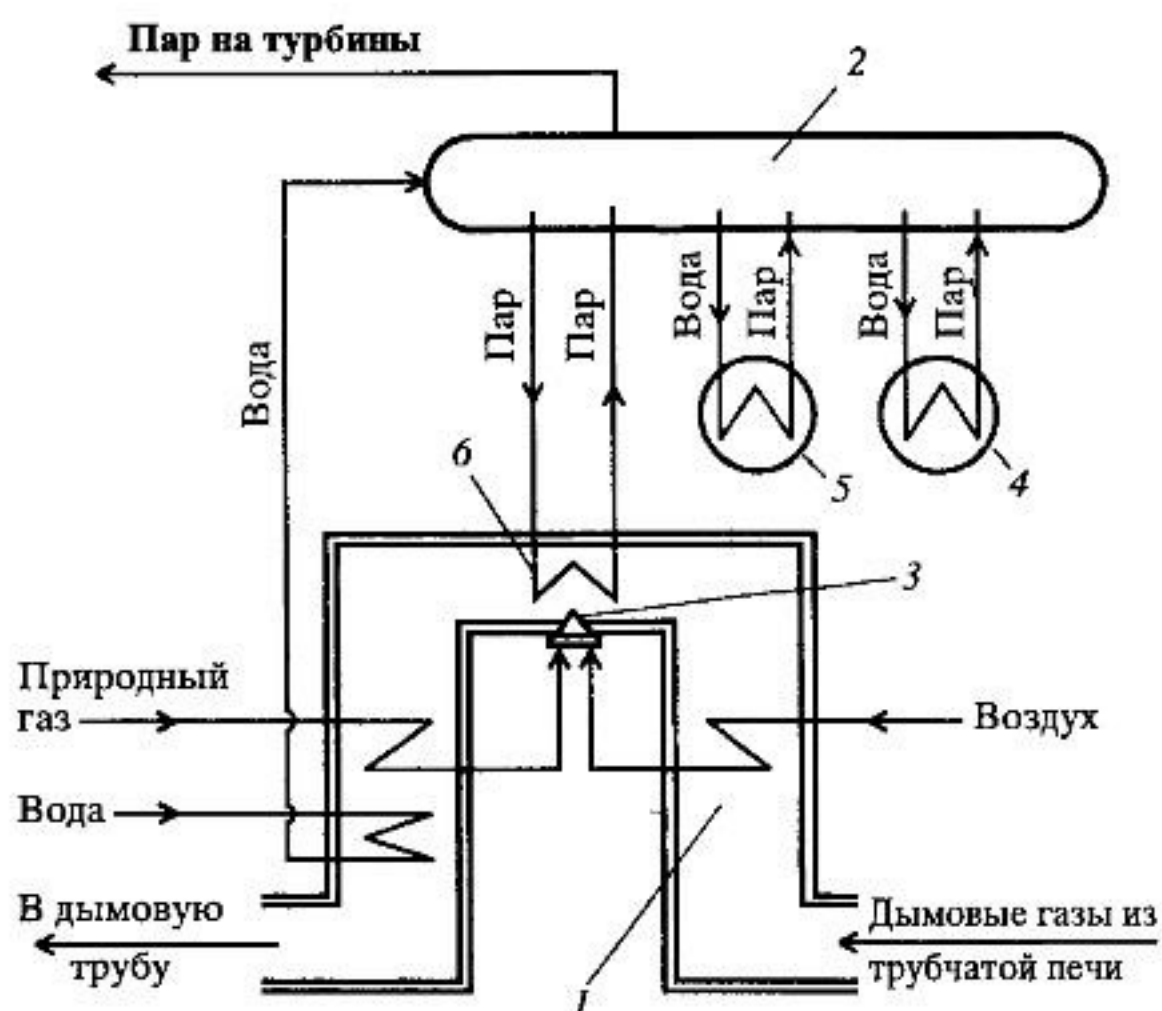


Рис. 6.46. Энерготехнологическая система агрегата синтеза аммиака:

1 — газоход после трубчатой печи; 2 — паросборник; 3 — дополнительная горелка; 4, 5 — котлы-утилизаторы (после шахтного конвертора метана и после конвертора СО соответственно); 6 — вспомогательный котел

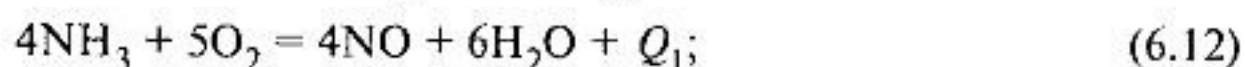
ского узла 3, установленный в газоходе 1 после трубчатой печи (рис. 6.46). Пар, получаемый в котлах-утилизаторах в линиях технологических потоков (4 и 5 на рис. 6.46) и в дополнительном котле, собирается в паросборнике 2 и оттуда распределяется на паровые турбины — приводы компрессоров. Таким образом, производство аммиака становится автономным по энергетическому пару, но для его выработки, используя свои вторичные энергетические ресурсы, потребляет также дополнительное количество топлива — природного газа. Такая схема обеспечения производства энергией и есть энерготехнологическая система.

6.2.4. Производство азотной кислоты

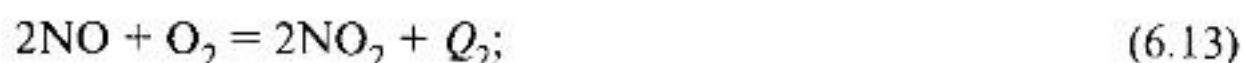
В 1914–1916 гг. был разработан и пущен в эксплуатацию цех азотной кислоты на основе аммиака коксового газа, размещенный в г. Юзовка (ныне г. Донецк). Разработка велась под руководством русского инженера И.И. Андурсва. В настоящее время получение азотной кислоты из аммиака является основным способом ее производства.

Функциональная схема производства азотной кислоты. Сырьем процесса служат синтетический аммиак, кислород воздуха и вода. Протекают следующие реакции:

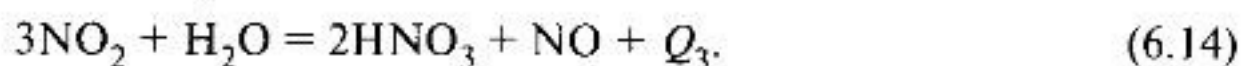
окисление аммиака кислородом воздуха



окисление оксида азота до диоксида азота



поглощение NO_2 водой с образованием азотной кислоты



Одновременно с третьей реакцией проводят вторую, с тем, чтобы весь NO_2 превращался в HNO_3 . Все реакции экзотермические.

Исходя из химической схемы превращения (6.12)–(6.14), функциональная схема производства будет включать подсистемы окисления аммиака, последующее охлаждение газов [реакция (6.12) протекает при высокой температуре], окисление оксида азота и абсорбцию образующихся нитрозных газов водой (рис. 6.47). Построение ХТС производства азотной кислоты было рассмотрено в разделе 5.6.1, поэтому здесь остановимся на физико-химическом обосновании отдельных стадий производства.

Окисление аммиака. Физико-химические свойства процесса. Окисление аммиака — сложная необратимая экзотермическая каталитическая реакция. Аммиак окисляется до N_2 и NO . Превращение описывается двумя независимыми стехиометрическими уравнениями:

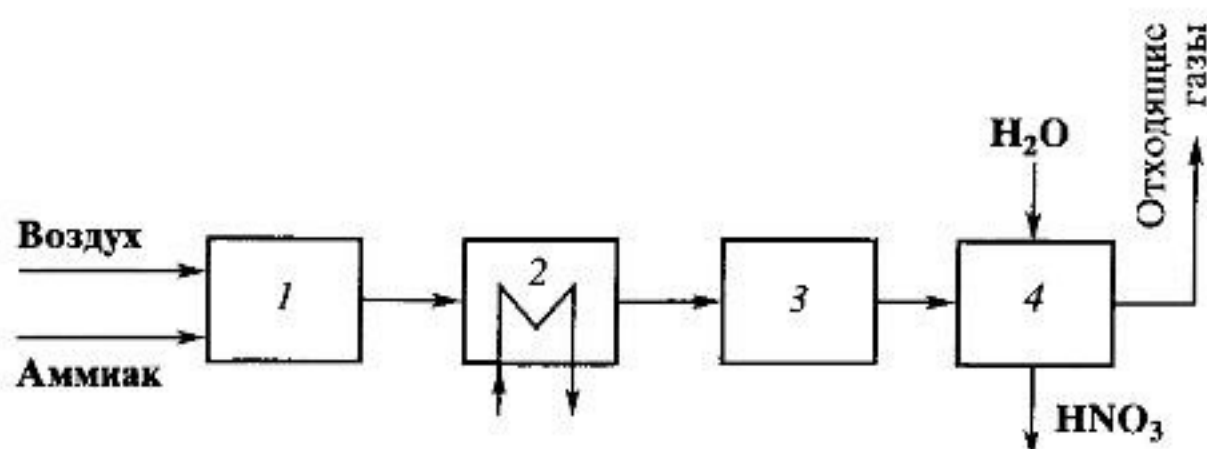
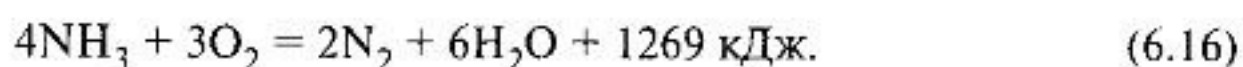
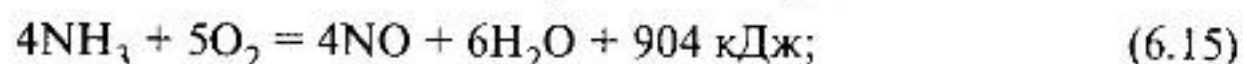


Рис. 6.47. Функциональная схема производства азотной кислоты:

1 — окисление аммиака; 2 — охлаждение газов; 3 — окисление оксида азота; 4 — абсорбция

В качестве катализатора используется платина или платинапалладийродиевый сплав, содержание платины в котором находится в пределах 81–92%. Температура процесса — 1100–1200 К. В этих условиях практически не образуется закись азота N_2O . Из-за обратимости экзотермической реакции (6.13) ее равновесие при температуре окисления аммиака сдвинуто влево, и диоксид азота также отсутствует.

Схема превращения отличается от системы стехиометрических уравнений (6.15)–(6.16): реакция окисления аммиака включает четыре частных реакции (этапа):



Данная схема была установлена экспериментально: подавая только NO на катализатор, наблюдали образование азота и кислорода по реакции $2NO = N_2 + O_2$; подавая смесь NH_3 и NO, наблюдали образование N_2 по реакции $4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$. Такая схема превращения дает экстремальную зависимость выхода оксида азота от времени превращения — рис. 6.48.

Условия процесса. Реакция происходит быстро и протекает во внешнедиффузионной области. Скорость процесса лимитирует перенос теплоты и вещества между потоком и поверхностью катализатора, а так как последний представляет собой сетку, сплетенную из металлической проволоки диаметром 0,09 мм и нет необходимости развивать его внутреннюю поверхность, время контакта составляет $(1\div 2) \cdot 10^{-4}$ с. За это время аммиак полностью окисляется, так что выход NO совпадает с селективностью реакции по оксиду азота.

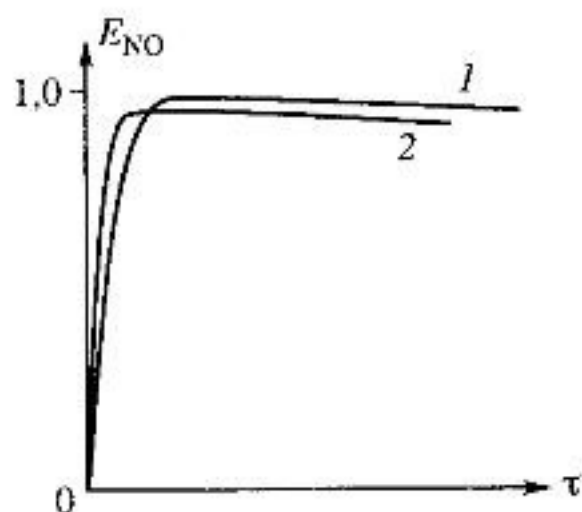


Рис. 6.48. Зависимость выхода оксида азота E_{NO} от времени контакта τ при окислении аммиака при давлениях 0,1 МПа (1) и 0,7 МПа (2).

При учете внешнEDIффузионного переноса

$$\beta_1(C_1 - C_{1п})/\nu_1 = \beta_2(C_2 - C_{2п})/\nu_2 = k(C_{1п}, C_{2п}), \quad (6.18)$$

где нижние индексы 1 и 2 относятся соответственно к NH_3 и O_2 ; β_1, β_2 – коэффициенты массопереноса между потоком и поверхностью; C_1, C_2 – концентрации в потоке; $C_{1п}, C_{2п}$ – концентрации на поверхности; $\nu_1 = 4$, $\nu_2 = 5$ – стехиометрические коэффициенты; $k(C_{1п}, C_{2п})$ – скорость реакции.

Полагая $\beta_1 = \beta_2$ и стехиометрическое соотношение $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1,25$, из уравнения (6.18) получим следующее соотношение: $C_{1п} : C_{2п} = 1 : 1,25$.

Во внешнEDIффузионной области концентрации исходных веществ на поверхности много меньше, чем в объеме, следовательно, у поверхности катализатора будет мало как аммиака, так и кислорода. В этих условиях окисление будет протекать в основном до азота. Если обеспечить значительный избыток кислорода у поверхности, вытесняющий с нсс аммиак, его окисление будет более глубоким – до NO . Влияние соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в потоке на выход NO показан на рис. 6.49. При соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ более 1 : 1,8 селективность процесса практически не меняется. Из уравнения (6.18) можно оценить, что при $C_{1п} = 0,01 C_1$ у поверхности будет болес чем 50-кратный избыток O_2 , что и обеспечит высокую селективность реакции. Соотношение $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 1,8$ отвечает содержанию в азотоводородной смеси 10% NH_3 , которое используется в промышленности (см. также разд. 5.6.2).

Давление усиливает разложение NO до N_2 по этапу 3 в схеме (6.17) и тем самым уменьшает максимальный выход NO с 97–98% при 0,1 МПа до 95–96% при 0,7 МПа, хотя скорость превращения увеличивается (см. рис. 6.48). Соответственно, для проведения процесса при 0,1 МПа необходимо 8–12 катализаторных сеток, тогда как при 0,7 МПа потребуется 5–6 сеток. Влияние температуры на максимальный выход NO имеет экстремальный характер (рис. 6.50), и с повышением давления температура максимального выхода NO увеличивается.

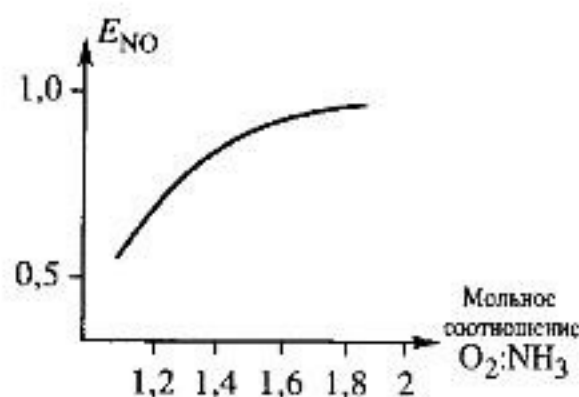


Рис. 6.49. Влияние мольного соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ на выход оксида азота E_{NO} в окислении аммиака

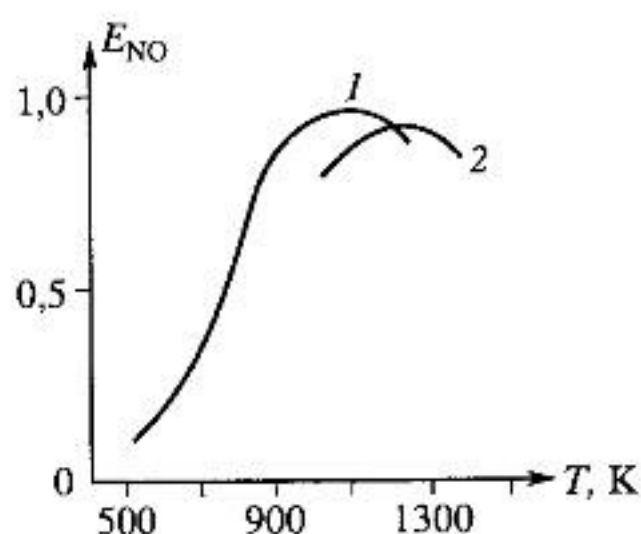


Рис. 6.50. Влияние температуры T на выход оксида азота E_{NO} в окислении аммиака при давлениях 0,1 МПа (1) и 0,7 МПа (2)

Хотя давление и уменьшает выход NO, в промышленности процесс проводят под повышенным давлением. Широкое распространение получил разработанный в России процесс под давлением 0,73 МПа (рис. 6.51, а), величина которого обоснована оптимальностью ХТС в целом. Увеличение давления значительно улучшает абсорбцию [реакция (6.14)]: вместо 6–8 абсорбционных колонн, используемых при атмосферном давлении, при $P = 0,7$ МПа достаточно одной колонны. Уменьшаются габариты и остального оборудования. Еще одним несо-

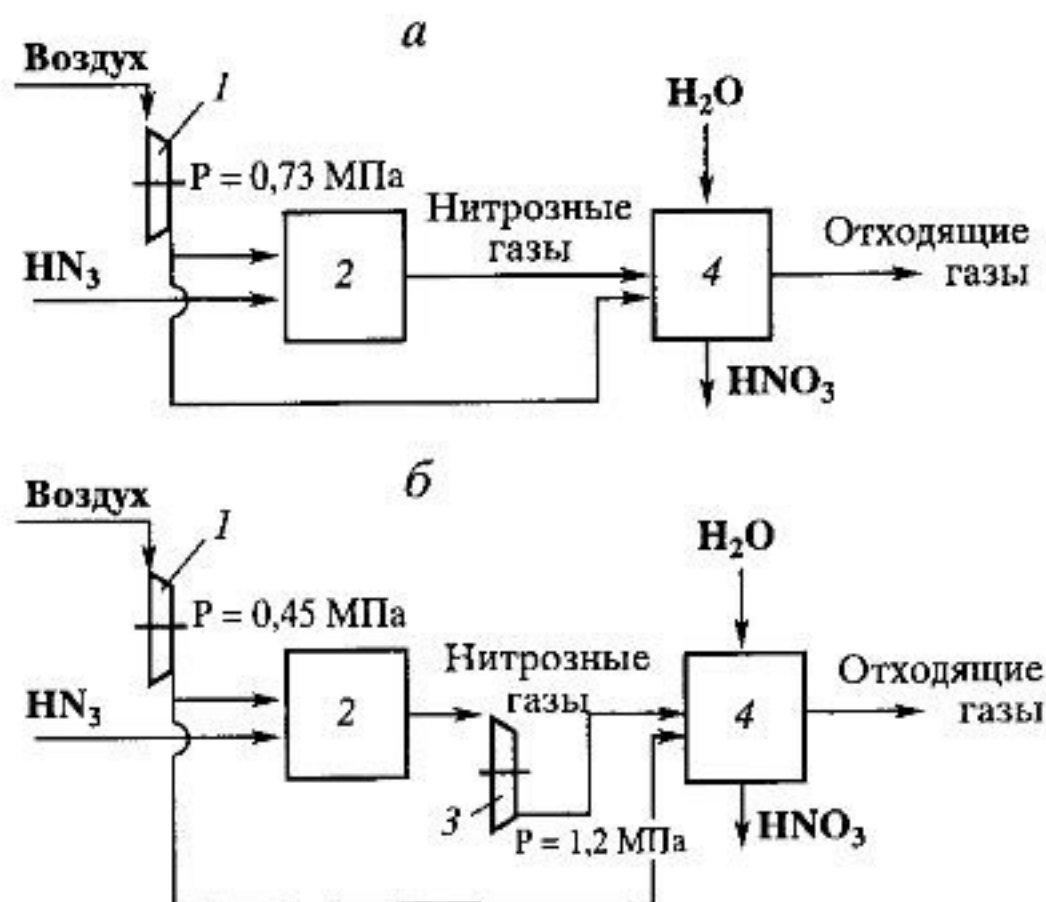


Рис. 6.51. Функциональная схема получения азотной кислоты под единым давлением (а) и при двух давлениях (б):

1 – воздушный компрессор; 2 – система окисления аммиака; 3 – компрессор нитрозных газов; 4 – система абсорбции нитрозных газов

спорным достоинством является создание при повышенном давлении энерготехнологической системы, замкнутой по энергетике. Последняя разработка — схема при двух давлениях (система АК-72), изображенная на рис. 6.51, б, в которой окисление проводят при 0,4–0,45 МПа, нитрозный газ перед абсорбцией сжимают до 1–1,2 МПа. Очевидно, что при этом создаются лучшие условия для двух основных процессов окисления и абсорбции, чем при едином давлении, хотя это требует использования специального компрессора, работающего с нитрозным (сильно корродирующим) газом (при едином давлении используют только воздушный компрессор).

Реакторы окисления аммиака для двух описанных выше схем представлены на рис. 6.52. Катализатор в виде сеток 4 натянут внутри корпуса 1. Во избежание провисания сеток под ними на опорной решетке вертикально установлены кольца. Аммиак смешивают с воздухом или в выносном смесителе, или в верхней части реактора через кольцевую щель, обеспечивающую равномерную подачу NH_3 . Высокая конусная часть реактора служит для равномерного распределения потока по сечению, так как слой сеток очень тонкий и не может сам выравнивать поток. Также может быть установлен специальный распределитель потока. Поскольку идеально равномерное распределение потока не реа-

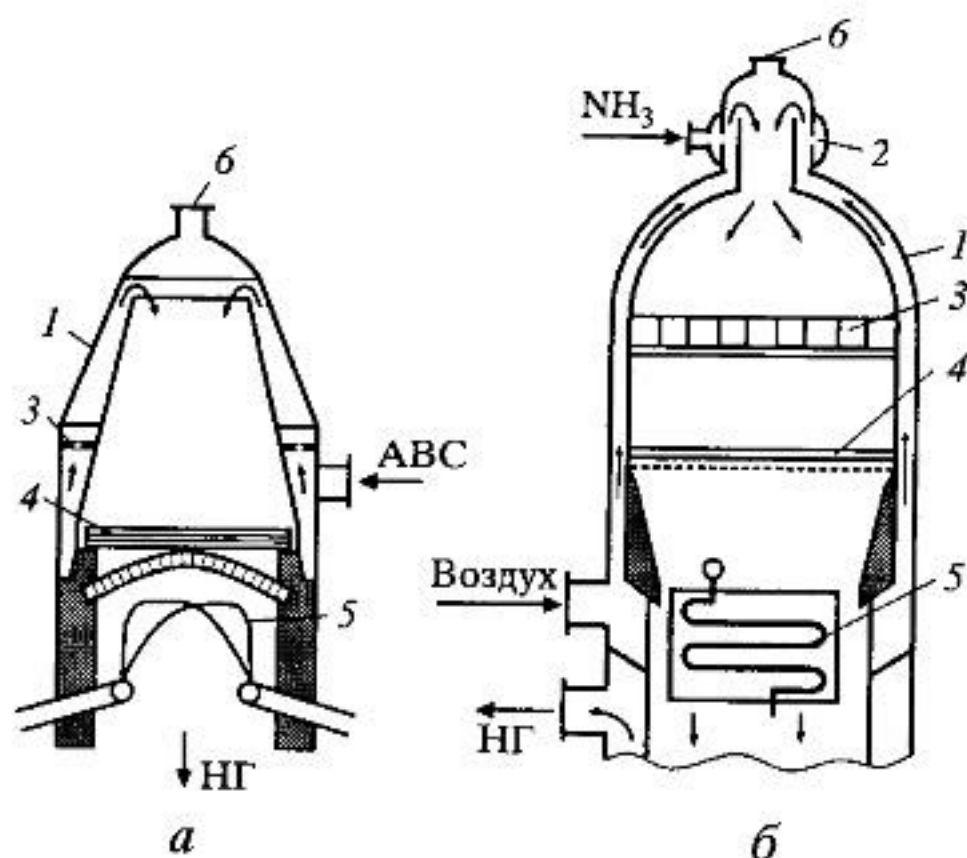


Рис. 6.52. Реакторы окисления аммиака в системах под единым давлением 0,73 МПа (а) и при двух давлениях — система АК-72 (б):

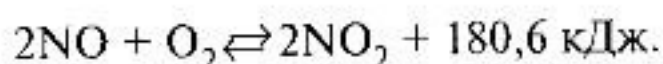
1 — корпус; 2 — смеситель; 3 — распределитель; 4 — катализаторные сетки; 5 — котел-утилизатор; 6 — взрывная мембрана; АВС — азотоводородная смесь; НГ — нитрозные газы

лизуется, то используют увеличенное число сеток (10–12) при давлении 0,7 МПа.

При высокой температуре платина частично испаряется в виде оксида PtO_2 ; потери составляют 0,16 г $Pt/t\ HNO_3$ (при 1200 К). Используя поглотитель платины на основе CaO , положенный под сетки, можно снизить безвозвратные потери до 0,07 г $Pt/t\ HNO_3$.

Теплоту газов после окисления аммиака используют для выработки пара в котле-утилизаторе. Конструктивно он совмещен с реактором (см. разд. 5.6.9).

Окисление оксида азота – гомогенная обратимая экзотермическая реакция:



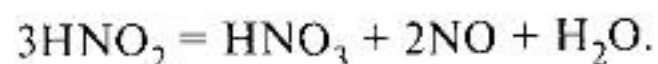
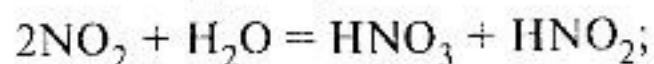
При температурах ниже 400 К равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования NO_2 . Данная реакция может протекать везде: в трубопроводах, теплообменниках и в других аппаратах. Установлено, что кинетическая модель отвечает стехиометрии реакции:

$$r = k_1 P_{NO}^2 P_{O_2} - k_2 P_{NO_2}^2.$$

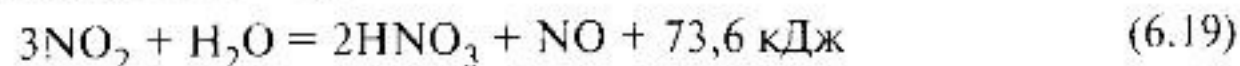
Как видно, давление значительно ускоряет реакцию, что также говорит в пользу его повышения в ХТС. Вследствие не очень высокой скорости реакции устанавливают окислитель – полный аппарат, обеспечивающий необходимое время пребывания реакционной смеси для завершения реакции.

Так как реакция окисления NO – экзотермическая, необходимо дополнительное охлаждение нитрозного газа. При охлаждении конденсируется вода – ее образуется в 1,5 раза больше потребляемого аммиака. В результате взаимодействия конденсирующейся воды с нитрозным газом образуется азотная кислота. Целесообразно сократить время контакта газа с водой, для чего используют специальный скоростной теплообменник-конденсатор. Образующаяся в нем 30%-ная кислота направляется в соответствующее этой концентрации сечение абсорбционной колонны.

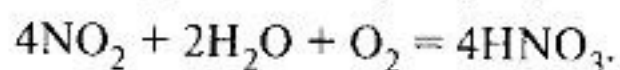
Абсорбция оксидов азота. Физико-химические свойства процесса. Диксид азота взаимодействует с водой по схеме



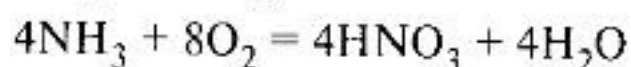
Образующаяся по первой реакции азотистая кислота нестойка и сразу разлагается с выделением части NO в газовую фазу. Суммарно абсорбция представлена уравнением



Выбор оборудования. Для полноты поглощения в абсорбционной колонне необходим противоток жидкой и газовой фаз (см. разд. 5.6.2). Определим тип насадки в ней. Взаимодействие NO_2 с H_2O протекает быстро, так что между HNO_3 в жидкости и NO_2 в газе почти устанавливается равновесие. Последующее окисление NO (и в газовой, и в жидкой фазах) протекает медленнее. Необходимо определенное время для его завершения и пространство. В основном окисление образовавшегося NO протекает в газовой фазе по реакции (6.13). Так как реакция (6.19) — гетерогенная газожидкостная, а реакция (6.13) — гомогенная, реактор образования азотной кислоты представляет абсорбционную колонну с переливными ситчатыми тарелками (рис. 6.53), пространство между которыми работает как газофазный окислитель основного количества выделившегося NO . Барбатаж в невысоком (на тарелке) слое жидкости обеспечивает интенсивный массообмен с газом, способствуя и поглощению компонентов газовой смеси и тем самым образованию HNO_3 и жидкофазному окислению NO . Можно считать, что в абсорбционной колонне протекает превращение, описываемое следующим брутто-уравнением, полученным сложением уравнений (6.13) и (6.19):



Из общего балансового уравнения превращения NH_3 в HNO_3



видно, что на 1 объем NH_3 расходуется 2 объема кислорода. На стадии окисления аммиака с воздухом подается 1,8 объема O_2 . Остальной кислород (воздух) надо подавать в абсорбционную колонну для полноты окисления NO , что и реализовано в технологической схеме на рис. 6.51.

С понижением температуры поглощение NO_2 улучшается. Для отвода теплоты реакции на тарелках установлены плоские змеевиковые холодильники с циркулирующей в них водой.

Повышение давления способствует поглощению NO_2 и увеличению концентрации образующейся кислоты: 47–49%-ная

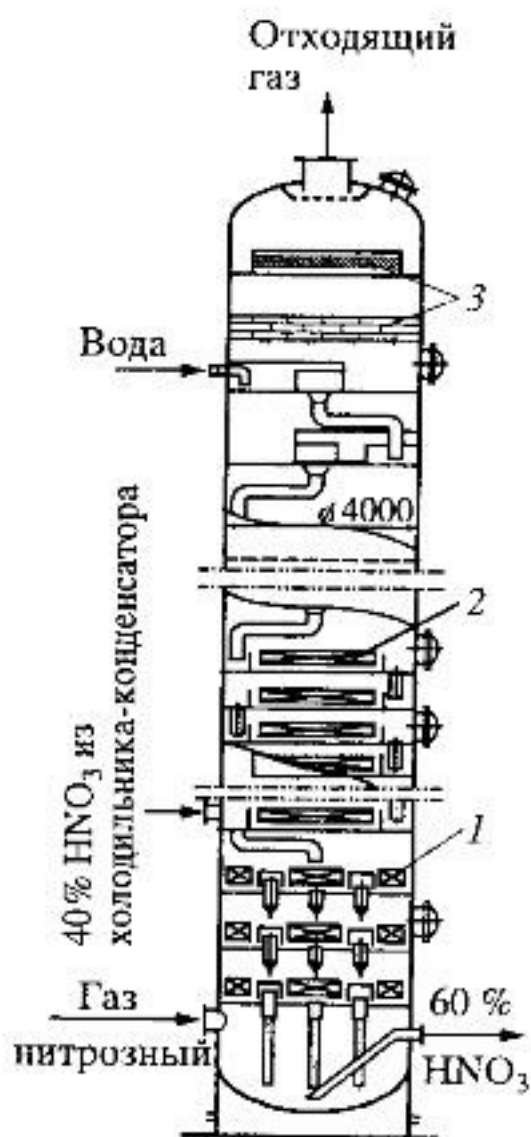


Рис. 6.53. Реактор (абсорбционная колонна) получения азотной кислоты:

1 — ситчатые тарелки; 2 — теплообменные элементы; 3 — брызгоотбойники

HNO_3 получается при $P = 1$ атм, 58%-ная – при $P = 7$ атм, 62%-ная – при $P = 11$ атм.

Энерготехнологическая система в производстве азотной кислоты. После абсорбции отходящие газы содержат 0,1% оксидов азота и должны быть очищены. При атмосферном давлении и низкой температуре образуется димер диоксида азота N_2O_4 – газ буро-желтого цвета. Поэтому выходящий из трубы не очищенный нитрозный газ получил название «лисий хвост». Атмосферные осадки, захватывая оксиды азота, образуют кислотные дожди.

Очистку газов от оксидов азота осуществляют их каталитическим восстановлением до N_2 . Восстановителем может служить аммиак, который после абсорбции дозируют в газы перед реактором-нейтрализатором. Восстановителем может выступать и метан (природный газ). Последний удобно использовать при организации энерготехнологической системы.

После абсорбции газы находятся под повышенным давлением, потенциал которого можно использовать в газовой турбине для привода воздушного компрессора. Но энергии отходящих газов как рабочего тела турбины для сжатия воздуха до давления на входе в систему не достаточно. Во-первых, имеют место потери на преодоление гидравлического сопротивления в аппаратах и трубопроводах, и отходящие газы имеют давление несколько меньшее, чем на входе. Во-вторых, объем отходящего газа также уменьшен, так как почти весь кислород расходуется на образование продукта. Энергию рабочего тела можно увеличить, если его нагреть. Для этого в технологическую систему вводят энергетический узел – горелку природного газа (4 на рис. 6.54). Высокая температура (1000–1050 К) позволяет провести нейтрализацию оксидов азота на палладиевом катализаторе и затем использовать потен-

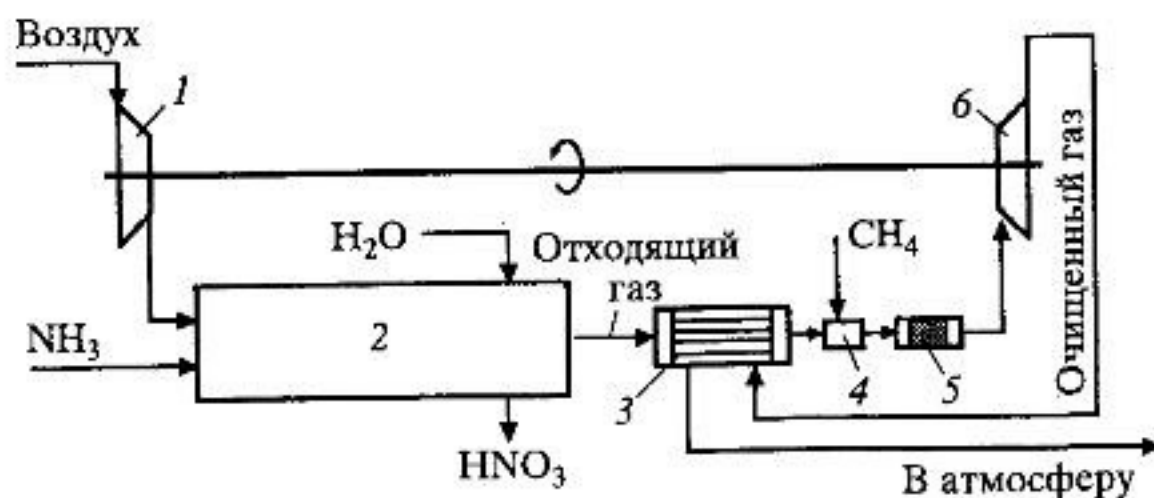


Рис. 6.54. Энерготехнологическая система в производстве азотной кислоты:

1 – компрессор; 2 – технологические аппараты; 3 – теплообменник; 4 – газовая горелка; 5 – реактор каталитической очистки; 6 – газовая турбина

циал давления и температуры очищенного газа в турбине, установленной на одном валу с компрессором (см. разд. 5.6.6). Задействуя дополнительный энергетический узел (горелка 4 на рис. 6.54), можно полностью освободиться от использования энергии со стороны для обеспечения ею воздушного компрессора. Концентрация остаточного кислорода в газе после абсорбции и количество природного газа выбирают таким образом, чтобы в газе после горелки оставалось достаточно метана и была восстановительная атмосфера для превращения оксидов азота в азот. Этим условиям отвечает 10%-ный избыток CH_4 и соотношение $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 0,55$. После каталитической очистки концентрация оксидов азота понижается с 0,1 до 0,002–0,008% (об.).

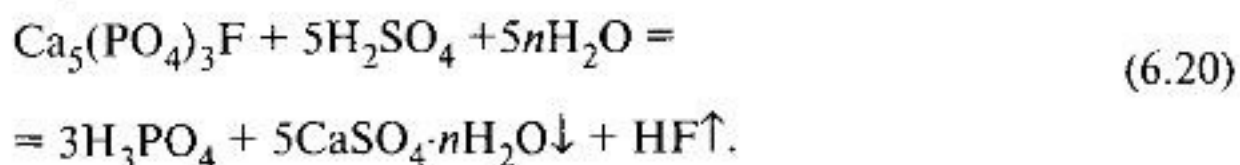
6.2.5. Производство фосфорной кислоты

Фосфорная кислота H_3PO_4 является важнейшим промежуточным продуктом в производстве концентрированных фосфорсодержащих удобрений. Кроме того, фосфорная кислота используется в производстве различных технических солей, разнообразных фосфорорганических продуктов, в том числе инсектицидов, полупроводников, активированного угля (сульфоуголь для удаления накипи и умягчения воды), ионообменных смол, а также для создания защитных покрытий на металлах. Очищенная, или так называемая пищевая, H_3PO_4 используется в пищевой промышленности, приготовлении кормовых концентратов и фармацевтических препаратов.

Фосфатное сырье представлено группой фосфатных руд – апатитов и фосфоритов, представляющих собой сложную смесь минералов, содержащих от 3–5% до 25–30% P_2O_5 . Основное количество фосфора входит в минералы апатитовой группы. Их общая формула $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}$, где X представлен фтором, хлором или гидроксил-ионом. Наиболее распространен фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фосфор извлекают разложением минерального сырья. В настоящее время наибольшее распространение получило кислотное разложение руд, содержащих более 25% P_2O_5 . Фосфорная кислота образуется непосредственно при растворении руды, т.е. прямым извлечением, экстракцией соединений фосфора. Отсюда название продукта – экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Из более бедных руд получают термическую фосфорную кислоту; этот процесс основан на восстановлении фосфора из природных фосфатов коксом при высоких температурах и дальнейшем получении H_3PO_4 из фосфора.

Функциональная схема производства ЭФК. Сложность состава исходного сырья, которое не может быть унифицировано, приводит к многовариантности технологических схем его переработки. Одним из хорошо исследованных процессов является сернокислотное разложе-

ние апатитового концентрата, получаемого обогащением хибинской апатит-нефелиновой руды и содержащего около 39% P_2O_5 . Его разложение — гетерогенная реакция «жидкость—твердое»:



Примеси кальция и фтора сразу выделяются в реакторе. Первая выпадает в осадок в виде гипса (CaSO_4), а вторая уходит в газовую фазу в виде фтористого водорода HF . Функциональная схема (рис. 6.55) включает разложение измельченного сырья в реакторе (экстракторе), фильтрацию твердого осадка, упаривание фосфорной кислоты до товарной концентрации и очистку отходящих газов. Твердый отход получил название «фосфогипс». При промывке отходящих газов водой фтористый водород улавливается в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 .

Сернокислотное разложение апатита. На скорость реакции (6.20) влияет отвод продуктов — ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} — от поверхности частиц в раствор, и чем меньше концентрация Ca^{2+} в растворе, тем скорость растворения будет больше.

Одновременно с растворением апатита происходит образование твердого CaSO_4 , который плохо растворим, и связывание Ca^{2+} в

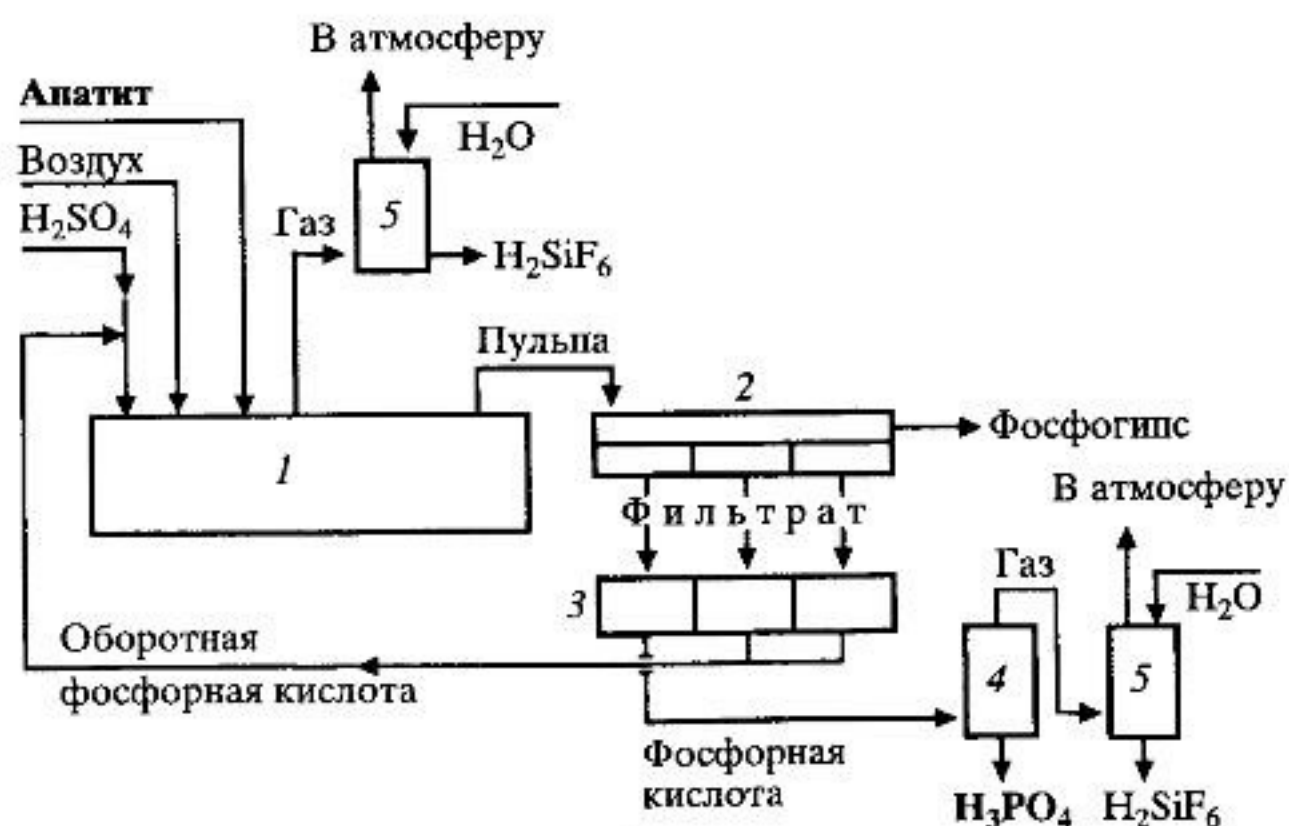
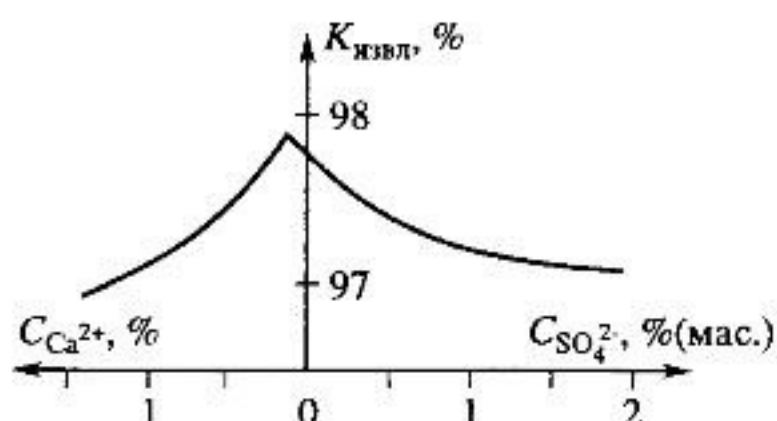


Рис. 6.55. Функциональная схема производства экстракционной фосфорной кислоты:

1 — реактор разложения апатита (экстрактор); 2 — вакуум-фильтр; 3 — сборник фильтратов; 4 — колонна выпарки фосфорной кислоты; 5 — системы очистки газов

Рис. 6.56. Зависимость степени извлечения фосфора ($K_{\text{извл}}$) от избытка ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-}



CaSO_4 , т.е. выделение его из раствора, будет увеличивать скорость растворения апатита. Казалось бы, увеличение концентрации серной кислоты, т.е. ионов SO_4^{2-} , — фактор благоприятный. Но SO_4^{2-} вызывает осаждение Ca^{2+} не только в виде отдельной фазы в растворе, но и на поверхности частиц апатита. Образующаяся корка CaSO_4 сначала замедляет растворение, а затем полностью блокирует поверхность, и растворение практически прекращается. Поэтому есть некая оптимальная концентрация CaSO_4 , при которой степень извлечения фосфора из сырья будет максимальной (рис. 6.56). Этим предъявляются жесткие требования к процессу: строгое поддержание концентрации H_2SO_4 в реакторе и ее однородность по объему реактора.

Реактор разложения представляет последовательность секций с интенсивным перемешиванием реагентов в каждой из них и перетоком между ними. Один из вариантов показан на рис. 6.57. Перемешивание должно предотвращать расслоение на твердую и жидкую фазы. В первой половине секций происходит в основном растворение апатита. Остальные секции работают как дозреватель, в них формируются кристаллы CaSO_4 . Между последней и первой секциями организован интенсивный рецикл (кратность циркуляции достигает 20 и более), назначение которого складывается из следующих задач:

- устранение локального пересыщения раствора в зоне ввода реагентов;

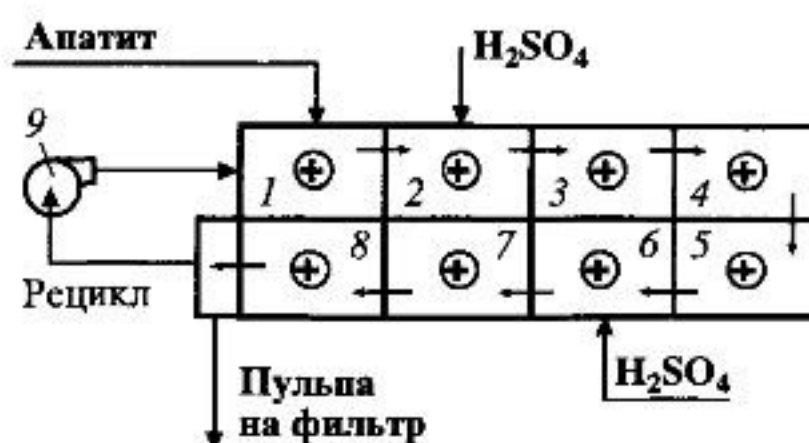


Рис. 6.57. Схема реактора разложения апатита (экстрактора): 1–8 — секции реактора; 9 — насос; ⊕ — мешалки

- подача в первую секцию кристаллов CaSO_4 в качестве центров кристаллизации, облегчающих связывание Ca^{2+} в самом начале растворения;
- создание однородных условий в секциях для растворения сырья и роста кристаллов (роль перемешивания в объеме всего реактора).

Для создания благоприятных условий, заключающихся в поддержании определенной балансовой концентрации ионов SO_4^{2-} сначала для растворения в первой секции экстрактора, а затем — для формирования кристаллов при небольшом избытке SO_4^{2-} , целесообразна распределенная подача серной кислоты (во вторую и шестую секции, как показано на рис. 6.57). В таком случае степень разложения апатита достигает 97% и выше, образуются крупные кристаллы, облегчающие их отделение фильтрацией.

Образование продукционной фосфорной кислоты включает отделение осадка CaSO_4 (фосфогипса) и концентрирование кислоты. В зависимости от условий разложения образуются кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат) или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидрат). В дигидратном процессе значение температуры должно находиться в пределах 343–353 К, получаемая фосфорная кислота имеет концентрацию 25–35% (в пересчете на P_2O_5); в полугидратном процессе соответствующие показатели равны 358–378 К и 35–40% P_2O_5 .

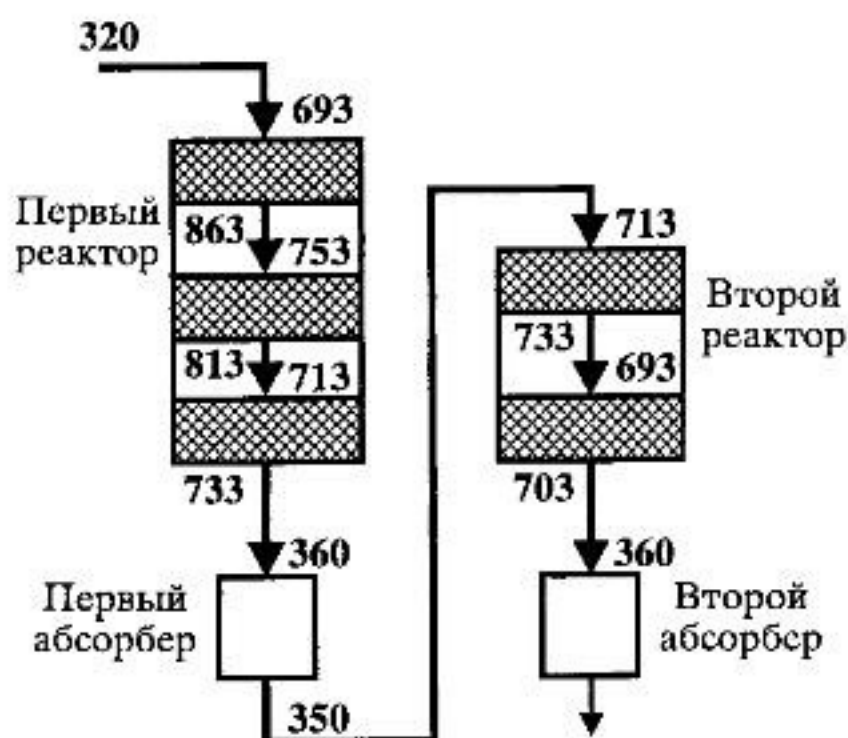
Фосфогипс отделяют на вакуум-фильтре ленточного или карусельного типа. Фильтрат направляют на выпаривание, где концентрация кислоты увеличивается до 52–54% (в пересчете на P_2O_5). Это и есть продукционная кислота. При выпаривании из кислоты удаляется 80–90% фтора в виде HF . Отходящие из реактора и из узла выпаривания фторсодержащие газы подвергаются очистке с образованием кремнефтористоводородной кислоты.

На одну тонну продукта (в пересчете на P_2O_5) образуется более 2,5 т трудноперерабатываемого CaSO_4 . С ним теряется серная кислота, эффективная промышленная регенерация которой из фосфогипса до сих пор не разработана. Несмотря на то, что в последнее время фосфогипс используют для производства добавок к цементу, гипсовых вяжущих, строительных изделий, в сельском хозяйстве — для гипсования солончаковых почв, большая его часть складывается в отвалы.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Изобразите пути получения минеральных удобрений по схеме «сырье — полупродукты — продукты (минеральные удобрения разного типа)».
2. Приведите примеры гетерогенных процессов в производствах аммиака, серной, азотной и фосфорной кислот.

3. Приведите примеры гетерогенно-каталитических процессов в производствах аммиака, серной, азотной и фосфорной кислот.
4. Приведите химическую и функциональную схемы производства серной кислоты из разного сырья (серы, серного колчедана).
5. Перечислите преимущества процесса обжига колчедана в печах кипящего слоя перед процессом в полочной печи. На чем основаны эти преимущества?
6. Как рассчитать состав реакционного газа после сжигания серы?
7. Обоснуйте выбор типа реактора для окисления диоксида серы и режима процесса, оперируя при этом понятиями исходной концентрации и температуры, степени превращения, расскажите об изменении температуры по мере протекания процесса.
8. Приведите физико-химическое обоснование схемы и режима абсорбции триоксида серы в производстве серной кислоты (число стадий абсорбции и их последовательность, концентрационный и температурный режим абсорберов и его обеспечение).
9. За счет чего достигается более полное окисление диоксида серы в производстве серной кислоты по схеме «двойное контактирование — двойная абсорбция»? Изобразите функциональную схему производства.
10. На рисунке приведена технологическая схема «двойное контактирование — двойная абсорбция» производства серной кислоты с указанием температурного режима процесса:



На этой схеме стрелками показано направление и температура потоков, которые необходимо нагревать или охлаждать. Используйте способ построения оптимальной системы теплообменников (разд. 5.7.3), принимая, что объемы и теплоемкости потоков одинаковы: постройте схему теплообмена, обеспечивающую нужный режим процесса.

11. Приведите химическую и функциональную схемы производства аммиака.
12. Зачем нужна стадия сероочистки в производстве аммиака? Обоснуйте и приведите ее схему.
13. Приведите физико-химическое обоснование схемы конверсии природного газа. Какими соображениями руководствуются при выборе схемы и условий процессов конверсии (давление, температура, состав реакционной смеси)?
14. Почему возникает необходимость конверсии оксида углерода после конверсии природного газа? Приведите схему и обоснуйте режим конверсии оксида углерода.
15. Приведите схему и обоснуйте режим моноэтаноламиновой очистки конвертированного газа.
16. Почему возникает необходимость очистки технологического газа от оксида углерода перед синтезом аммиака? Какой для этого используется способ очистки?
17. Приведите физико-химическое обоснование организации технологического процесса синтеза аммиака (давление, температура, тип технологической схемы).
18. На чем основана энерготехнологическая схема производства аммиака?
19. Приведите химическую и функциональную схему производства азотной кислоты. Используя эволюционный подход (разд. 5.6.1), постройте технологическую схему производства азотной кислоты.
20. Обоснуйте тип реактора и технологический режим окисления аммиака.
21. Приведите химическую схему абсорбции оксидов азота и обоснуйте схему и режим абсорбера в производстве азотной кислоты.
22. На чем основана энерготехнологическая схема производства азотной кислоты и какие технологические проблемы она решает?
23. Приведите химическую и функциональную схему производства фосфорной кислоты из апатита.
24. Обоснуйте тип реактора и технологический режим сернокислотного разложения апатита.



6.3. БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

6.3.1. Особенности процессов биотехнологии

Биохимические производства основаны на получении продуктов при помощи живых организмов. Основным «производителем» продукции являются микроорганизмы (бактерии, дрожжи) и продукты их жизнедеятельности. Микробиологический синтез происходит в клетках микроорганизмов или вне их под действием выделяемых микроорганизмами ферментов — катализаторов (см. разд. 4.6.1). Именно

микробиологический синтез определяет особенности процессов биотехнологии, в которых переработке подвергаются не отдельные химические вещества, а популяции живых микроорганизмов, имеющих свои, только им присущие особенности. Здесь используются достижения, методы и средства научных дисциплин биологического цикла (микробиология, цитология, энзимология, биохимия). Особое внимание в биотехнологических производствах уделяется интенсификации процесса наращивания биомассы, отвечающей определенным требованиям по составу и свойствам и чувствительной к условиям своего развития (составу питательной среды — субстрату, кислороду, температуре, давлению, pH и др.). Кинетика биохимических процессов также специфична (см. разд. 3.3.4) — микроорганизмы могут «задохнуться» от недостатка кислорода, жиреть от избытка питания и терять от этого свою активность, не развиваться в тесноте, отравляться продуктами обмена (метаболизма). Специфичен биохимический процесс и по фазовой структуре, схема которой показана на рис. 6.58 и из которой хорошо видна возможность создания локальных условий тесноты и отравления, кислородного голодания и ожирения. Биотехнологические процессы привлекательны тем, что протекают с высокой степенью специфичности при температурах и давлениях, близких к нормальным, и не требуют больших энергетических затрат.

По виду продуктов биохимические производства можно разделить на несколько групп.



Рис. 6.58. Фазовая структура биохимического процесса

1. Производство продуктов, содержащих жизнеспособные микроорганизмы: биопрепараты, повышающие плодородность почвы, закваски для получения кисломолочных продуктов и силосования кормов, биологические средства защиты растений.

2. Производство биопрепаратов, в состав которых входит инактивированная биомасса клеток и продуктов ее переработки: кормовые дрожжи, белково-витаминные концентраты и т.д.

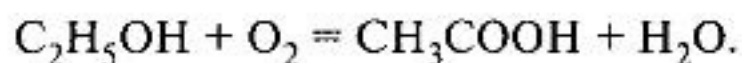
3. Производство очищенных продуктов жизнедеятельности организмов: витамины, гормоны, ферменты, антибиотики, аминокислоты и др.

Также биохимические процессы используются для производства продуктов химической технологии, для очистки сточных вод, для извлечения металлов из руд в металлургии и иных целей в других отраслях промышленности.

По содержанию биохимические процессы резко отличаются от химических, но по использованию и организации технологических процессов аналогичны процессам химической технологии.

6.3.2. Производство уксусной кислоты микробиологическим синтезом

В химической промышленности техническая уксусная кислота производится окислением ацетальдегида. Пищевую же уксусную кислоту получают окислением этилового спирта под действием фермента алкогольоксидаза, вырабатываемого уксусно-кислыми бактериями:



Процесс протекает с выделением теплоты в аэробных условиях (с подачей воздуха для жизнедеятельности микроорганизмов) при температуре 301–308 К в кислой среде ($\text{pH} = 3$). Сырьем служит очищенный разбавленный спирт (примеси угнетают уксусно-кислые бактерии). Реакция (брожение) осуществляется непрерывно или периодически в реакторе — ферментере. Технологическая схема производства приведена на рис. 6.59.

Непрерывный процесс проводят в каскаде ферментеров 4, каждый из которых отвечает за определенную стадию процесса — быстрое размножение культуры бактерий и наращивание биомассы, активное окисление спирта, замедление роста биомассы с накоплением продукта (автоингибирование), истощение популяции бактерий и их гибель. В соответствие со стадиями процесса в каждом ферментаторе поддерживаются заданные условия культивирования (концентрации спирта и кислоты, температура, степень аэрации). Подаваемый в ферментеры

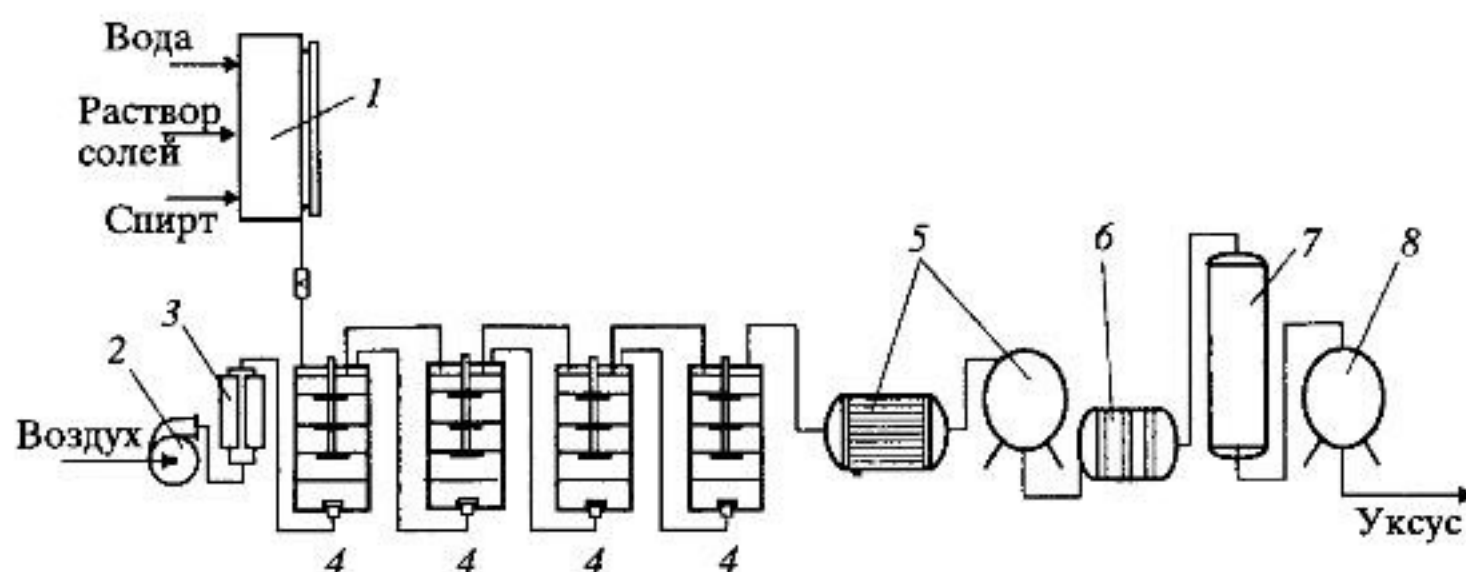


Рис. 6.59. Технологическая схема производства уксусной кислоты из спирта:

1 — емкость для приготовления питательной среды; 2 — компрессор; 3 — фильтр бактерицидный; 4 — ферментеры; 5 — пастеризатор; 6 — фильтр-пресс; 7 — емкость для купажирования; 8 — сборник готового продукта

воздух проходит бактерицидный фильтр 3 для сохранения чистоты бактериальной культуры. Из последнего ферментера выводится сырой уксус, содержащий около 9% CH_3COOH и поступает на тепловую обработку в аппарат 5 на пастеризацию. При температуре 358–363 К происходит инаktivация бактериальной массы и коагуляция коллоидных частиц. После фильтра 6 в емкости 7 уксус доводят (купажируют) до нужной концентрации и направляют в сборник готового продукта 8. Выход уксусной кислоты достигает до 90 кг на 100 л безводного спирта.

Как видно, технологическая схема данного микробиологического синтеза включает ряд типовых аппаратов химической технологии — реакторы, фильтры, смеситель, теплообменник. Но из-за специфичности процесса система реакторов для его обеспечения выбирается с учетом рабочего цикла сопряженного процесса — жизнедеятельности бактерий.

6.3.3. Производство пищевых белков

В отличие от сложных белков, белки одноклеточных организмов (БОО) используются как пищевая добавка. Обогащением белковыми добавками на основе БОО улучшают качество растительного белка. Эти добавки повышают содержание витаминов, микроэлементов, а главное — аминокислот, несинтезируемых многими растениями. Производство пищевых белков измеряется миллионами тонн в год и постоянно растет. Микробиологический синтез белка, продукт которого представляет собой инаktivированную массу клеток, — основной

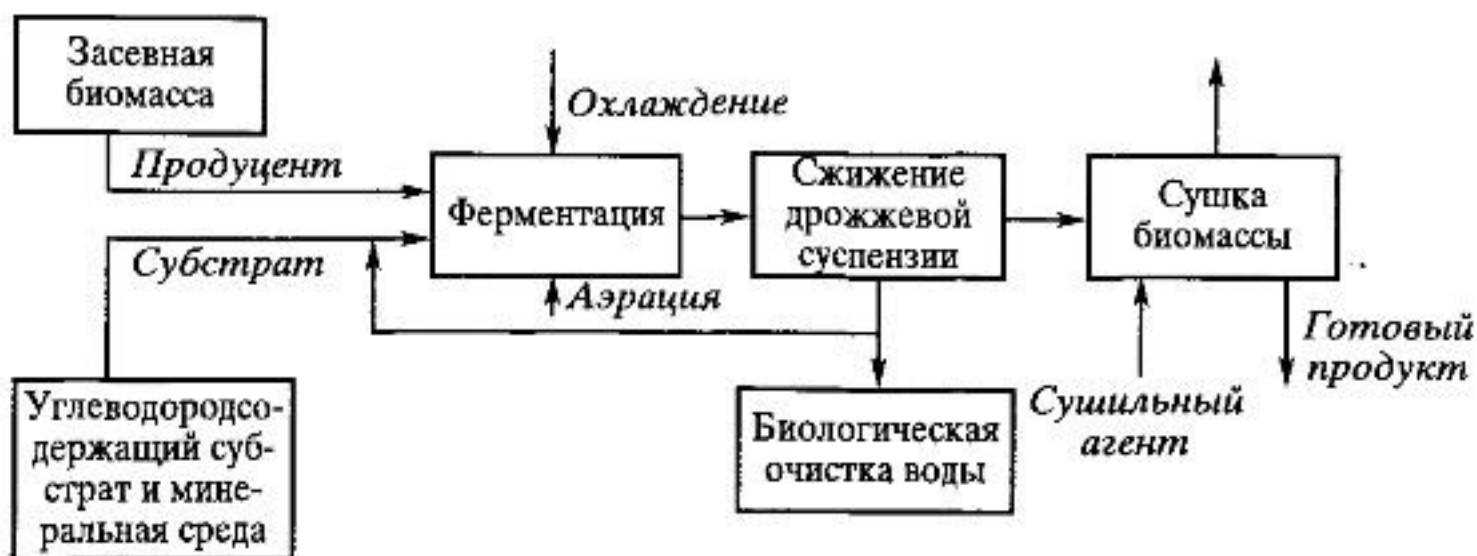


Рис. 6.60. Функциональная схема получения биомассы

промышленный способ его получения. Его принципиальная схема (рис. 6.60) включает:

- подготовку культуры микроорганизма (продуцента), например, определенного вида дрожжей — одноклеточного гриба, размножающегося почкованием;
- приготовление питательной среды (субстрата), включающего вещества сырья, подвергающегося превращению под действием ферментов, и минеральные соли, регулирующие жизнедеятельность клеток;
- культивирование (выращивание) продуцента, в ходе которого увеличивается его биомасса (эта стадия обычно называется ферментацией);
- отделение биомассы; отработанная культурная жидкость направляется на очистку;
- тепловая обработка готовой биомассы, ее сушка и очистка; в ходе этих операций происходит инаktivация массы и ее подготовка в виде товарной продукции.

Аппаратурное оформление процесса включает характерное для химической технологии оборудование: сепараторы, сушилки, фильтры, выпарные аппараты и др. Здесь обратим внимание только на ферментер, обеспечивающий собственно производство продукта — биомассы. Кроме того, ферментер также должен обеспечить «комфортные» условия жизнедеятельности микроорганизмов — их физиолого-биохимическую активность. Среда, в которой происходит ферментация, состоит из отдельных фаз и образований. Необходимо обеспечить однородность среды по всему объему реактора, иначе локальные неоднородности, застойные зоны существенно изменят ход размножения клеток микроорганизма. Было предложено много разных вариантов конст-

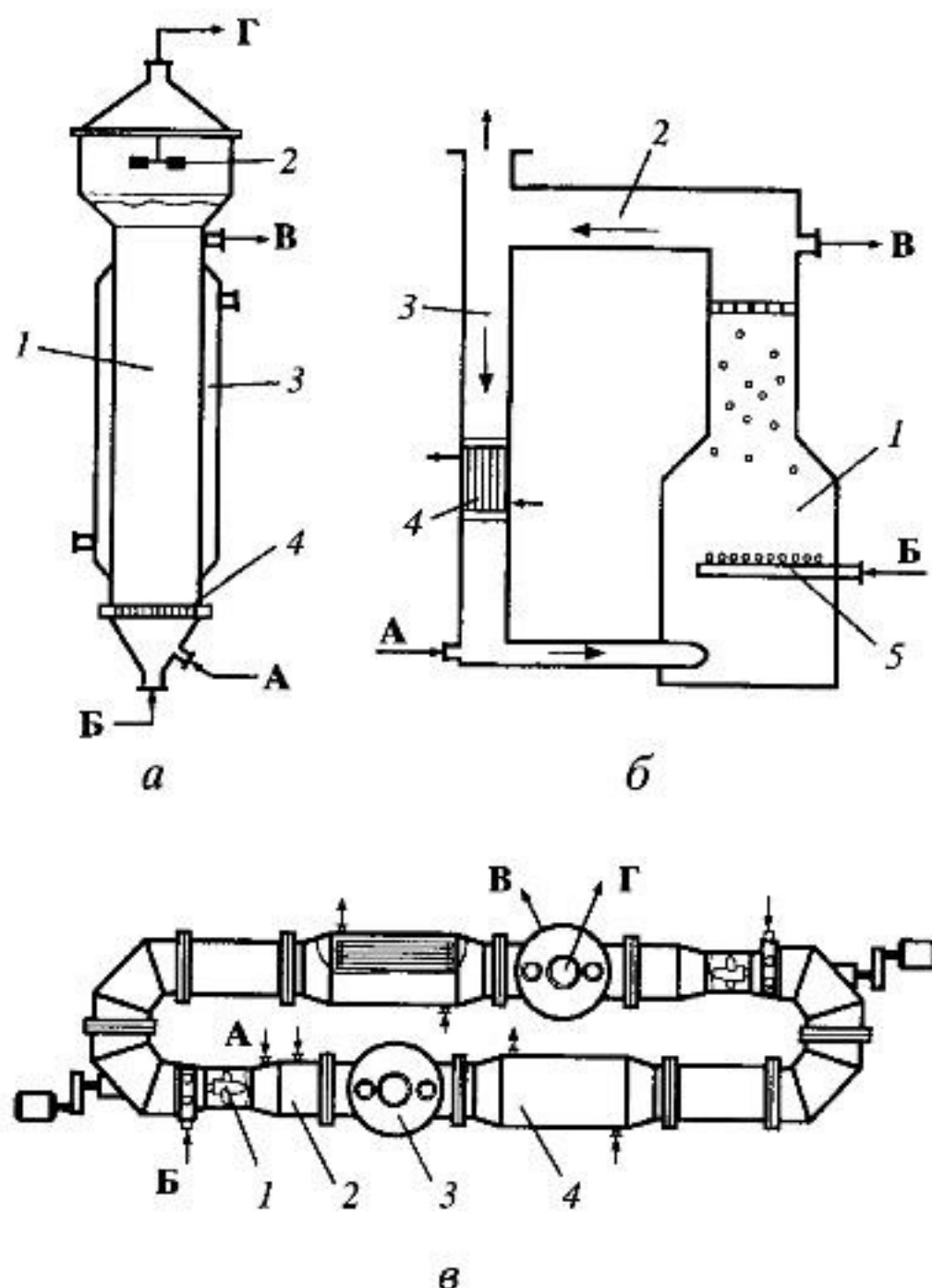


Рис. 6.61. Схемы ферментеров:

a — колонного (1 — реакционная зона, 2 — пеногаситель, 3 — охлаждающая рубанка, 4 — распределитель воздуха);

б — циркуляционного (1 — реакторная колонна, 2 — зона сепарации, 3 — циркуляционная труба, 4 — теплообменник, 5 — барбатор);

в — горизонтального (1 — винтовое перемешивающее устройство, 2 — горизонтальный реактор, 3 — сепарационная емкость, 4 — теплообменник);

А — питание; Б — газ на аэрацию; В — дрожжевая суспензия; Г — отработанный газ

ружий ферментеров (рис. 6.61). В колонном ферментере однородность среды обеспечивается барботажом воздуха (рис. 6.61, *a*), а также специальными вставками, встроенными диффузором с турбиной или механическими смесителями. В ферментере, показанном на рис. 6.61, *б*, перемешивание жидкости осуществляется высоким эрлифтом — барботаж воздуха вызывает циркуляцию жидкости. Циркуляция может быть обеспечена также принудительно с помощью встроенного перемешивающего устройства. В этих конструкциях необходимо исклю-

чить образование застойных зон в углах аппарата (см. разд. 4.9.4 и рис. 4.48). В ферментере горизонтального типа (рис. 6.61, в) поток принудительно циркулирует по объему аппарата, похожего на тороид. Однако скорость движения потока должна быть достаточной, чтобы предотвратить расслаивание жидкости (см. разд. 4.11 и рис. 4.69).

В представленных ферментерах обеспечивается интенсивное перемешивание жидкости, и процесс описывается моделью идеального смешения. Соответственно, методы химической технологии (расчет и конструирование химических реакторов и других аппаратов, принципы синтеза ХТС, балансовые расчеты и т.д.) используются и при создании биохимических производств, но, конечно, с учетом специфики протекающих процессов. В заключении отметим, что на выбор схемы и аппаратного решения в малотоннажных производствах (витаминов, специальных биопрепаратов) наиболее сильно будет сказываться «рецептурная» составляющая процессов (например, условия подачи компонентов, стерильность условий и др.).

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Какие продукты биохимических производств Вы знаете и для чего они используются?
2. В чем заключается специфика и особенности процессов биотехнологии по сравнению с процессами химической технологии?
3. Какие кинетические особенности биохимического процесса необходимо учитывать при разработке реактора (реакторного узла)? Продемонстрируйте это на конкретных примерах биохимических производств.



6.4. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Деятельность человека приводит к образованию большого числа отходов. Они образуются как в сфере производства, так и в сфере потребления, загрязняя окружающую среду. Основные направления предохранения окружающей среды от негативного воздействия отходов или уменьшения такого воздействия следующие:

- собственно уменьшение отходов (способы более полного использования сырья и уменьшения отходов в химических производствах рассматривались в разд. 5.6.2 и 5.6.7);
- получение из отходов полезных продуктов с возвратом последних в сферу производства или потребления;
- очистка отходящих потоков от примесей для уменьшения нагрузки на окружающую среду;

- обезвреживание токсичных отходов для предотвращения катастрофических последствий;
- захоронение отходов, т.е. их локализация в определенных местах без контакта с окружающей средой.

Общая схема образования и переработки отходов в производстве приведена на рис. 6.62.

Большое разнообразие отходов по составу образующих веществ обуславливает первостепенное значение методов химической технологии в их обработке. Ввиду большого многообразия отходов предложить обобщенную схему их утилизации и обезвреживания не представляется возможным, поэтому рассмотрим некоторые из них. В основу выбора положены методы обработки отходов из разных источников их образования.

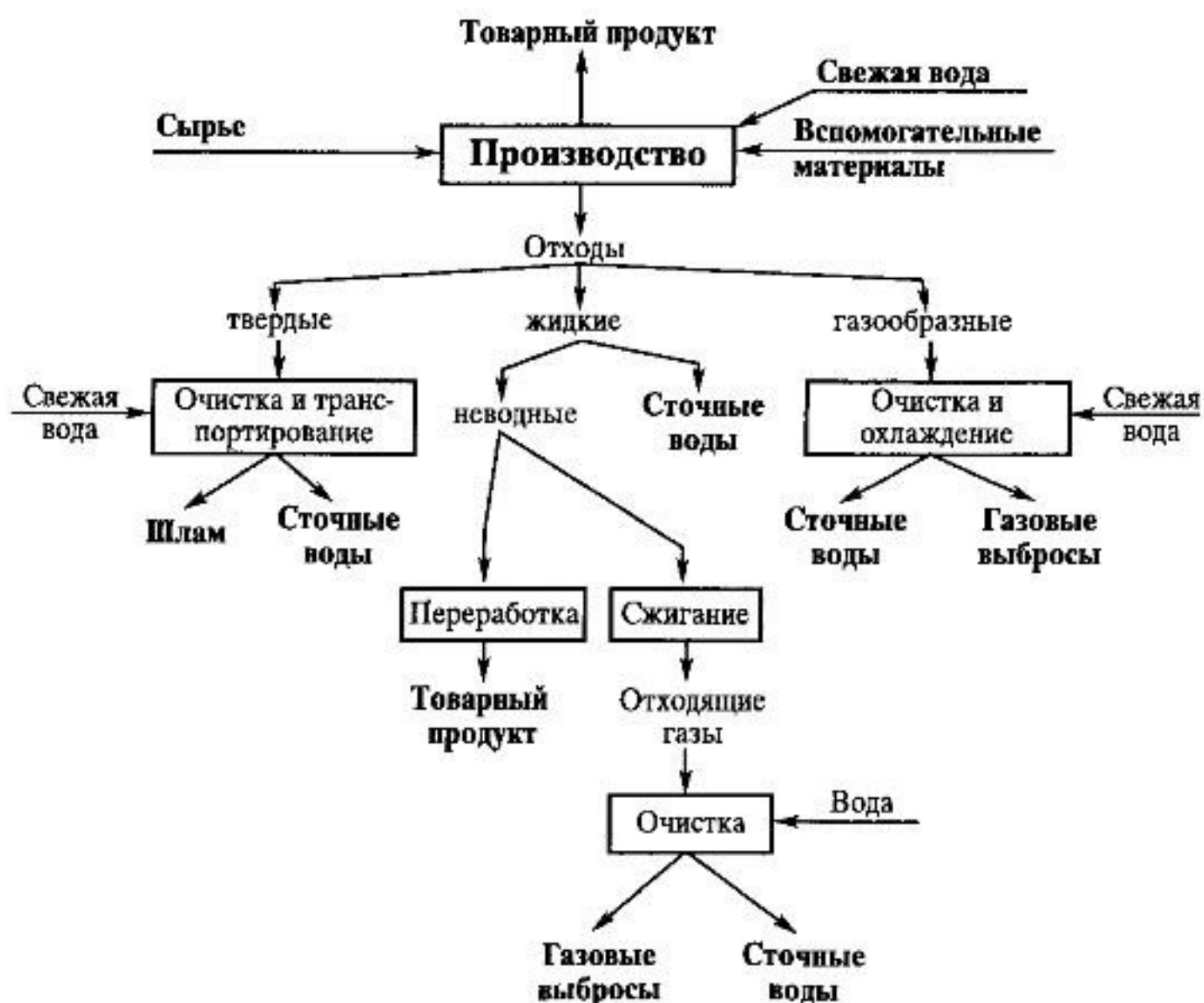


Рис. 6.62. Схема образования отходов в производстве

6.4.1. Утилизация и обезвреживание твердых отходов

Твердые отходы могут содержать самые разнообразные по природе компоненты — металлы, неорганические и органические вещества, поэтому сначала их сепарируют. Фракции с веществами органической природы подвергают, как правило, термической переработке. Рассмотрим следующий пример.

Утилизация пластмасс и эластомеров. Отходы пластических масс и эластомеров образуются в отраслях, связанных с их синтезом и переработкой. В эту же группу отходов также попадают бытовые изделия из полимерных материалов при окончании их срока эксплуатации.

Длительное время захоронение в почву и сжигание были наиболее распространенными способами уничтожения отходов пластмасс и эластомеров. Теплота, выделяющаяся при их сжигании, использовалась для генерирования водяного пара. Однако термическое разложение приводит к образованию сажи, выделению токсичных газов и, как следствие, повторному загрязнению воздушного бассейна.

К основным способам утилизации отходов пластических масс относятся: *термическое разложение путем пиролиза; деполимеризация с получением исходных низкомолекулярных продуктов (мономеров, олигомеров); вторичная переработка.*

Пиролиз полимеров осуществляется при температурах 1100–1400 К без доступа воздуха и позволяет получить высококалорийное топливо, сырье и полупродукты, используемые в различных технологических процессах, а также мономеры для синтеза полимеров. При пиролизе отходов полиэтилена образуются следующие полезные продукты (в %): этилен — 25, метан — 16, бензол — 12, пропилен — 10.

Установка термического пиролиза включает дробилку, шнековый питатель, печь пиролиза, скруббер для промывки пирогаза, холодильник, ректификационную колонку разделения углеводородов и камеру сжигания отходящих газов. В случае переработки поливинилхлорида предусматривается скруббер для поглощения HCl. Печь пиролиза отходов представляет обогреваемую вертикальную цилиндрическую камеру, в которой измельченные пластмассовые отходы перемещаются под действием силы тяжести вниз, а продукты пиролиза, выходящие через верх печи, направляются на переработку.

Процессу *деполимеризации* с получением мономеров подвергают только те виды пластмасс, которые распадаются при сравнительно низких температурах (570–710 К). К таким полимерам относятся полистирол и его сополимеры, полиакрилаты. Пиролиз полистирола сопровождается получением 50–70% исходного стирола; при термическом разложении полиметилметакрилата выход газообразного метилметакрилата достигает 91–96%.

Наиболее эффективным способом утилизации отходов полимерных материалов является их *вторичная* (а в некоторых случаях многократная) *переработка*. Освоены процессы переработки вышедшей из употребления полиэтиленовой пленки в трубы для сельского хозяйства и изделия менее ответственного назначения, а также во вторичную пленку, технологический процесс получения которой начинается с гранулирования использованной пленки, и смешивании полученных гранул с первичным полиэтиленом.

6.4.2. Утилизация и обезвреживание жидких отходов

Основную массу жидких отходов составляют сточные воды (рис. 6.62).

Применение конкретного метода очистки сточной вода зависит, прежде всего, от характера примесей. Наиболее часто употребляемые приемы очистки сточных вод можно объединить в такие группы:

1) для суспензионных и эмульгированных примесей — отстаивание, флотация, фильтрация, осветление, центрифугирование (для грубодисперстных частиц); коагуляция, флотация, электрические методы осаждения (для мелкодисперсных и коллоидных частиц);

2) для очистки от неорганических соединений — дистилляция, ионообмен, обратный осмос, ультрафильтрация, реагентное осаждение, методы охлаждения, электрические методы;

3) для очистки от органических соединений — экстракция, абсорбция, флотация, ионообмен, реагентные методы (регенерационные); биохимическое окисление, жидкофазное окисление, паровфазное окисление, озонирование, хлорирование, электрохимическое окисление (деструктивные методы);

4) для очистки от газов и паров — отдувка, нагрев, реагентные методы;

5) для уничтожения вредных веществ — термическое разложение.

Очистку сточных вод от соединений фосфора и азота осуществляют с помощью специальных методов. Например, удаление соединений фосфора проводят при помощи сульфатов алюминия и железа, а освобождение стоков от соединений азота — аммиака, нитритов и нитратов — методами абсорбции и ионообмена.

Эффективность различных методов очистки сточных вод показана в табл. 6.5.

Приведенные методы в большинстве случаев относятся к типовым процессам химической технологии (или их сочетанию), поэтому уделим внимание особенностям биохимического и химического окисления примесей в сточных водах.

Таблица 6.5. Эффективность методов очистки сточных вод

Метод очистки	Удаляемые примеси	Степень очистки, %
Биохимическая очистка: одноступенчатая	Органические соединения, нефтепродукты	55–90
двухступенчатая	То же	93–99
Отгонка	Аммиак	85–95
Ионообмен	Азот- и фосфорсодержащие соединения	80–92
Электродиализ	Растворенные вещества	10–40
Адсорбция углем	Органические соединения	90–98
Фильтрация	Взвешенные вещества	60–90
Обратный осмос	Растворенные вещества	65–95
Дистилляция	То же	90–98

Метод биологической очистки сточных вод основан на использовании способности гетеротрофных микроорганизмов питаться разнообразными органическими соединениями, подвергая последние биохимическим превращениям. Использование свойств адаптации бактерий активного ила позволяет успешно решать вопросы биологической очистки стоков воды химических производств, содержащих сложные органические соединения неприродного происхождения.

Контактируя с органическими веществами микроорганизмы частично разрушают их, превращая в воду, диоксид углерода, нитрит- и сульфат-ионы и др. Другая часть вещества идет на образование их биомассы. Разрушение органических соединений называют биохимическим окислением, оно происходит избирательно, поэтому некоторые соединения разрушаются легко, другие — медленно или совсем не окисляются.

Методы биохимической очистки сточных вод делятся на *аэробные* и *анаэробные*. Первые методы основаны на использовании аэробных групп микроорганизмов, для жизнедеятельности которых требуется постоянный приток кислорода и температура 293–313 К. При изменении кислородного и температурного режимов состав и число микроорганизмов меняется, а соответственно меняется и эффективность очистки стоков. В случае анаэробной очистки микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке, где биохимические процессы протекают без доступа кислорода. Этот метод используют главным образом для обезвреживания осадков.

С точки зрения организации безотходного производства биохимическая очистка не может считаться универсальной, так как поступаю-

щие со сточными водами ценные органические вещества не извлекаются из них, а перерабатываются в избыточный ил, также требующий обезвреживания. Однако пока это единственный метод, который обеспечивает очистку сточных вод до показателей, позволяющих использовать их в оборотных системах охлаждения.

Сооружения биологической очистки могут иметь различные технологические схемы, которые выбирают в зависимости от характеристик поступающих в них сточных вод. Наиболее часто используется схема, указанная на рис 6.63. Сточные воды первоначально поступают в усреднительные емкости 1, а затем в смесительную камеру 3. Сюда же поступают хозяйственно-бытовые сточные воды из накопителя 2, а также условно-чистая вода. Смешанный сток поступает в аэротенк 4, куда подается воздух. Иловая смесь из аэротенка направляется во вторичный отстойник 5, где очищенная вода отделяется от активного ила и направляется в водоем или на подпитку водооборотных систем (после соответствующей доочистки). Активный ил из вторичных отстойников возвращается в аэротенк в виде возвратного ила, а частично в виде избыточного ила направляется на обработку.

Термоокислительные методы обезвреживания сточных вод. В термоокислительных методах обезвреживания органические примеси в сточных водах окисляются кислородом воздуха при повышенной температуре до безвредных продуктов (H_2O , CO_2). Это пламенный («огневой») метод, жидкофазное окисление и парофазное каталитическое окисление.

Выбор метода обезвреживания зависит от объема сточных вод, их теплотворной способности, экономичности процесса и требований к



Рис. 6.63. Схема биологической очистки сточных вод:

1 — усреднительные емкости; 2 — накопитель хозяйственно-бытовых сточных вод; 3 — смесительная камера; 4 — аэротенк; 5 — вторичный отстойник

очищенным стокам. По теплотворной способности загрязненные стоки делятся на сточные воды, способные гореть самостоятельно за счет содержащихся в них органических веществ и воды, термоокислительное обезвреживание которых возможно только с вводом топлива (при теплотворной способности стоков ниже 8400 кДж/кг).

Огневой метод обезвреживания сточных вод является универсальным и обладает высокой степенью очистки (98–99,9%). В этом методе сточная вода вводится в распыленном состоянии в высокотемпературные продукты сгорания топлива (1200–1300 К). Вода испаряется, а органические примеси сгорают, образуя продукты полного сгорания (CO_2 , H_2O). Минеральные примеси при этом образуют твердые или расплавленные частицы, которые выводятся из камеры печи.

Недостатком метода является высокий расход топлива на испарение воды и перегрев пара до 1200–1300 К. В связи с этим огневой метод рекомендуется использовать в следующих случаях:

- 1) при большом количестве сточных вод, содержащих высокотоксичные органические примеси, обезвреживание которых другими методами невозможно или экономически невыгодно;
- 2) при наличии горючих вторичных энергоресурсов, которые могут быть использованы вместо топлива.

На рис. 6.64 представлена схема установки огневого обезвреживания сточных вод, включающая циклонный реактор 2, парогенератор (котел-утилизатор) 3 и струйный аппарат 4. Из реактора продукты сгорания поступают в камеру охлаждения парогенератора. Наличие эжектора позволяет исключить дымосос. Циркуляционный насос 5 используется для подачи раствора минеральных веществ из емкости 6 в реактор 2 и в струйный аппарат 4. Пройдя каплеотделитель 7, очищенные газы поступают в дымовую трубу 8 и из нее — в атмосферу. На некоторых установках для утилизации теплоты используют водогрейные котлы, водоаммиачные абсорбционные холодильные машины и циклоны для сухой очистки газа.

В процессе обезвреживания сточных вод, содержащих органические соединения серы, хлора, нитросоединения, образуются SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , HCl , Cl_2 , $(\text{NO})_x$. Эти вещества могут взаимодействовать с образованием новых более токсичных соединений, что необходимо иметь в виду при удалении отходящих газов в окружающую среду.

Метод жидкофазного окисления основан на окислении органических веществ, растворенных в сточной воде, кислородом воздуха при температурах 370–620 К и давлении 2–28 МПа. Повышение давления ускоряет процесс и глубину окисления вследствие увеличения растворимости в воде кислорода. Жидкофазное окисление осуществляется как на катализаторах, так и без них. В качестве катализаторов исполь-

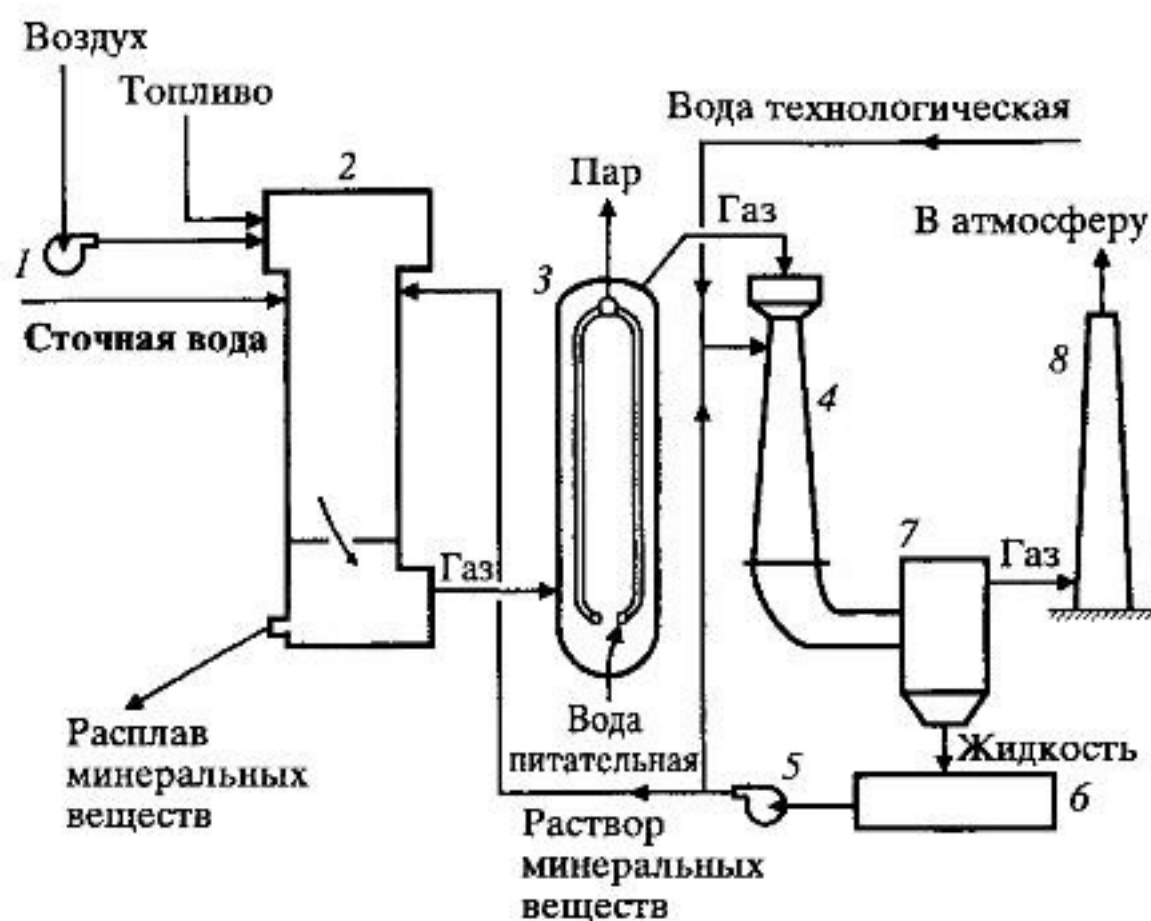


Рис. 6.64. Схема установки огневого обезвреживания сточных вод:

1 – нагнетательный насос; 2 – циклонный реактор; 3 – парогенератор (котел-утилизатор); 4 – струйный аппарат; 5 – циркуляционный насос; 6 – емкость; 7 – каплеотделитель; 8 – дымовая труба

зуются металлы (Pt, Pd, Cu, Zn, Mn), нанесенные на оксид алюминия или активированный уголь.

В методе парофазного каталитического окисления используется гетерогенное каталитическое окисление кислородом воздуха летучих органических соединений, находящихся в сточных водах. Процесс окисления интенсивно протекает в присутствии меднохромовых, медноцинковых, медномарганцевых катализаторов. При высокой температуре (350–400 °С) большинство органических веществ подвергается полному окислению (98,5–99,9%). В данном процессе могут быть использованы конструкции реакторов, характерные для гетерогенно-каталитических процессов.

6.4.3. Обезвреживание газообразных отходов

Очистка выбрасываемых в атмосферу газов от органических примесей может быть достигнута их сжиганием при высоких температурах (1200–1300 К), однако такой способ требует больших затрат первичного топлива, что особенно нерентабельно при обезвреживании газов с малым содержанием вредных веществ. В связи с этим получила применение каталитическая очистка, осуществляемая при более

низкой температуре (до 600–700 К). Рассмотрим примеры применения такого метода для различных газовых выбросов.

Каталитическая очистка от органических веществ основана на каталитическом окислении или восстановлении примесей. Активные компоненты катализаторов, используемых для очистки отходящих газов, можно разделить на три группы: благородные металлы; сплавы; оксидные системы. Они должны окислять более 90% (об.) СО и углеводородов в широком интервале температур (250–800 °С) в присутствии воды (~15%) и не должны отравляться соединениями серы. Наиболее распространены платиновые катализаторы вследствие способности ускорять самые различные реакции превращения органических соединений в окислительных и восстановительных средах (окисление, гидрирование и т.д.). Для обезвреживания газов используются и более дешевые катализаторы на основе оксидов неплатиновых металлов (Ni, Cu, Cr, Mn).

Очистка — дорогостоящий процесс в плане затрат на оборудование и энергию, огромная часть которой расходуется на прокачку газов через систему. Так как зернистый слой катализатора обладает большим гидравлическим сопротивлением, в последнее время получили распространение катализаторы сотовой формы (см. разд. 4.12.4 и рис. 4.75). Их сопротивление на порядок ниже, чем зернистого слоя, и, кроме того, в них лучше перерабатывать запыленный газ — в прямых каналах меньше задерживается пыль.

Наиболее часто применяется следующая принципиальная схема каталитической очистки (рис. 6.65, а). Очищаемые газы, пройдя отбойники и циклоны для отделения конденсата и взвешенных частиц, захваченных газовым потоком, нагреваются в рекуперативном теплообменнике 2 до температуры реакции и направляют в реактор 1. Очищенные газы охлаждаются в теплообменнике 1 и выбрасывают в атмосферу. Автотермическое проведение процесса возможно при содержании горючих примесей 5–10 г/м³ (адиабатический разогрев таких смесей $\Delta T_{ад} = 150 \div 300$ град). При меньшем содержании окисляемых при-

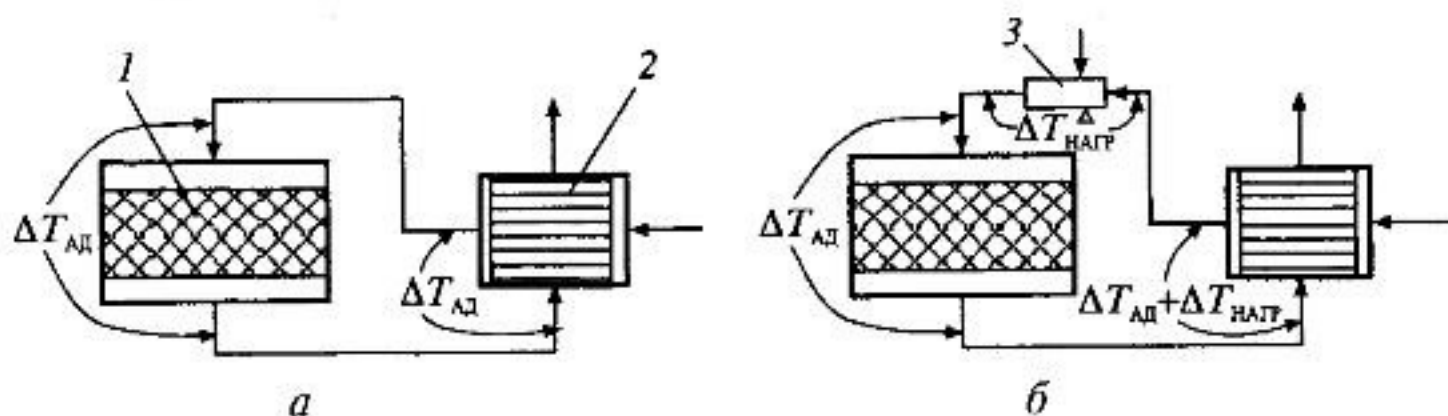


Рис. 6.65. Принципиальные схемы каталитической очистки газов с рекуперативным теплообменником (а) и дополнительным подогревом (б):

1 — реактор; 2 — теплообменник; 3 — горелка

цеолитом, на котором хорошо сорбируются оксиды азота при температуре 295 К и давлении 0,1 МПа. После цикла адсорбции производится переключение адсорбера на режим прогрева и регенерации, который проводится обратной продувкой слоя цеолита воздухом при температуре 495 К и давлении 0,1 МПа. Разогрев адсорбера осуществляется циркулирующим горячим воздухом. Газы регенерации через подогреватель 3 с температурой 570 К направляются в реактор 2. В смесителе 4 к газу добавляется подогретый аммиак, и на катализаторе оксиды азота восстанавливаются до азота. После каталитической очистки газ, содержащий не более 0,005% оксидов азота, выбрасывается в атмосферу.

Приведенные примеры показывают применение методов химической технологии для очистки и обезвреживания отходов разного происхождения.

Вопросы для повторения и усвоения материала

1. Какие технологические решения используются для уменьшения воздействия химического производства на окружающую среду?
2. Какие методы химической технологии используются для утилизации и обезвреживания твердых отходов?
3. Какие методы химической технологии используются для утилизации и обезвреживания жидких отходов?
4. На чем основаны биохимические и физико-химические методы очистки сточных вод?
5. Какие методы химической технологии используются для обезвреживания газовых выбросов?

Здесь были рассмотрены лишь основы химической технологии как науки и как способа производства. Многообразие химических превращений и многостадийность протекающих процессов приводят к разнообразию технологических и конструктивных решений в различных производствах. Тем не менее, среди них можно выделить направления в химической технологии, которые в настоящее время являются перспективными для ее дальнейшего развития.

В области химической технологии как науки:

- развитие методов математического моделирования на основе глубокого изучения химических и физических основ протекающих процессов и их распространение на новые объекты химической технологии, к которым относятся превращения в многокомпонентных многофазных системах с переменными свойствами, быстропротекающие и высокоинтенсивные явления, процессы биотехнологии и другие. Не меньшее значение здесь имеет применение специального математического аппарата, такого как теория перколяции, теория катастроф, фрактальный анализ и др.;
- системный анализ ХТС, распространяемый на исследования перестраиваемых химико-технологических систем, динамику сложных ХТС и их надежность. Значительное внимание уделяется технике синтеза и анализа ХТС — создание интеллектуальных систем автоматизированного проектирования (САПР), экспертных систем;
- развитие экспериментальных методов получения исходной прецизионной информации о явлениях в химико-технологическом процессе — создание автоматизированных систем научных исследований (АСНИ) для физико-химических изысканий, изучения кинетики превращений, неравновесных и нестационарных явлений, механики потоков;
- изучение динамики химико-технологического процесса на всех уровнях его проявления — молекулярных взаимодействий, макрокинетики, процессов в аппаратах и их совокупности. Сюда же можно отнести и управление химико-технологическим процессом, не

только регулирующее, но и организующее, проводящее диагностику состояния и прогнозирующую возможные ситуации, создание эффективного режима;

- развитие теории высокоинтенсивных процессов в высокоскоростных и турбулентных потоках, в высоко- и низкотемпературной плазме, в подвижных многофазных системах;
- развитие теории гибких производственных систем, имеющих перестраиваемую структуру, включающих многофункциональные элементы, обеспечивающие многоассортиментность выпускаемой продукции и обладающих устойчивостью в различных реальных ситуациях.

Химическая технология как способ производства имеет следующие тенденции развития, прослеживаемые в работе многих передовых предприятий и производственных фирм:

- поиск новых видов сырья для производства существующих продуктов, в том числе вовлечение в переработку отходов производств как вторичного сырья;
- нахождение новых способов производства существующих продуктов (новые катализаторы, альтернативные технологии);
- переработка отходов производства (сопутствующих продуктов) в полезные продукты и изделия;
- поиск новых путей переработки сырья, обеспечивающих полное использование сырьевых ресурсов, в том числе комплексная переработка сырья;
- сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов и использование альтернативных источников энергии;
- вовлечение принципиально новых технологий (инженерная генетика, экспертные системы);
- использование новых конструкционных материалов, обладающих уникальными свойствами);
- обеспечение безопасности химических производств (защита окружающей среды, безотходные и малоотходные производства, безаварийность эксплуатации).

Развитие химической технологии способствует решению следующих важных задач:

- создание новых материалов (синтетические полимерные материалы, продукты пищевой промышленности, биологически активные препараты);
- обеспечение жизнедеятельности человека (производство материалов для сельского хозяйства, продуктов питания, расширение энергетических и материальных ресурсов из растительного сырья);

- использование методов химической технологии в нехимических отраслях промышленности. Сюда можно отнести создание химических аккумуляторов теплоты, производство материалов электроники, решение продовольственных программ, разработка специальных материалов для медицины и при освоении космоса и так далее. В настоящее время спрос на химиков-технологов в нехимических отраслях промышленности неуклонно растет.

В заключении отметим, что указанные перспективные направления развития химической технологии очерчены схематично и могут, конечно, со временем меняться, но важность этой науки и то, как глубоко она проникла во все области созидательной деятельности современного человека, очевидно.

- Аболонин Б.Е., Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Е. Основы химических производств: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 472 с.
- Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. М.: Химия, 1999. 472 с.
- Бесков В.С., Флокк В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991. 253 с.
- Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 385 с.
- Кафаров В.В., Макаров В.В. Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности. М.: Химия, 1990. 320 с.
- Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: Учебник для вузов. Изд. 2-е перераб. и доб. М.: Высшая школа, 1990. 520 с.
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. М.: Химия, 1981. 605 с.
- Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
- Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. Л.: Химия, 1983. 335 с.
- Расчеты химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1982. 247 с.
- Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Плесовских В.А. Химические реакторы в примерах и задачах: Учебное пособие для вузов. Спб.: Химия, 1994. 280 с.
- Справочник азотчика: В 2 ч. М.: Химия, 1986–1987.
- Стадницкий Г.В., Родионов А.И. Экология: Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1988. 272 с.
- Степанов В.С. Анализ энергетического совершенства технологических процессов. Новосибирск: Наука, 1984. 273 с.
- Фролов Ю.Г., Белик В.В. Физическая химия: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1993. 464 с.
- Химико-технологические системы: Учебное пособие для вузов / Под ред. И.П. Мухленова, М.: Химия, 1986. 423 с.

Предисловие	3
Условные обозначения	5
Глава 1. НАУКА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	7
1.1. Химическая технология как предмет изучения	7
1.2. Краткий очерк развития химической технологии	10
Глава 2. ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО	16
2.1. Химическое производство и химико-технологический процесс	16
2.2. Структура, состав и компоненты химического производства	18
2.3. Показатели химического производства и химико-технологического процесса	22
2.4. Сырьевые ресурсы химического производства	25
2.5. Энергетические ресурсы химического производства	32
2.6. Вода в химическом производстве	35
2.7. Оборудование химического производства ...	39
2.8. Экологические проблемы химического производства	40
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	45
3.1. Стехиометрия химических превращений	45
3.1.1. Стехиометрические уравнения	45
3.1.2. Базисная система стехиометрических уравнений	47

3.1.3. Степень превращения, выход и избирательность	51
3.1.4. Стехиометрия в технологических расчетах	53
3.2. Термодинамика химических превращений . . .	57
3.2.1. Тепловой эффект реакции	57
3.2.2. Тепловой эффект реакции в технологических расчетах	58
3.2.3. Возможность химического превращения	58
3.2.4. Направленность реакции в технологических расчетах	59
3.2.5. Химическое равновесие	60
3.2.6. Равновесный состав реагирующей смеси	63
3.2.7. Изменение равновесного превращения	66
3.2.8. Равновесие в технологических расчетах	69
3.3. Кинетика химических превращений	73
3.3.1. Схема превращения	73
3.3.2. Скорость превращения и скорость реакции	74
3.3.3. Кинетическое уравнение реакции	76
3.3.4. Кинетические уравнения некоторых химических превращений	79
3.3.5. Скорость тепловыделения	82
Глава 4. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И РЕАКТОРЫ	84
4.1. Виды химических реакторов	84
4.2. Математическое моделирование как метод исследования химических процессов и реакторов	88
4.3. Классификация химических процессов	96
4.4. Гомогенный химический процесс	98
4.4.1. Простая реакция	98
4.4.2. Сложная реакция	103
4.5. Гетерогенный химический процесс	107
4.5.1. Основные определения	107
4.5.2. Система «газ (жидкость)—твердое (полностью реагирующее)»	108

4.5.3. Система «газ (жидкость)—твердое (не полностью реагирующее)»	116
4.5.4. Система «газ—жидкость»	125
4.6. Каталитический химический процесс	132
4.6.1. Катализ и катализаторы	132
4.6.2. Пористое зерно катализатора	135
4.6.3. Непористое зерно катализатора	145
4.6.4. О подобии математических моделей разных химических процессов	145
4.7. Тепловые явления в химическом процессе . . .	147
4.7.1. Гетерогенный процесс на поверхности раздела фаз	147
4.7.2. Критические тепловые явления в гетерогенном процессе	149
4.8. Процесс в химическом реакторе	154
4.8.1. Математическая модель процесса в химическом реакторе	154
4.8.2. Классификация процессов в химическом реакторе и их математических моделей .	158
4.8.3. Анализ процесса в химическом реакторе	160
4.9. Изотермический процесс в химическом реакторе	162
4.9.1. Режимы идеального смешения перио- дический и идеального вытеснения	162
4.9.2. Режим идеального смешения в проточном реакторе	174
4.9.3. Сопоставление непрерывных процессов в режимах идеального смешения и вытеснения	177
4.9.4. Неидеальные режимы в реакторах	180
4.10. Неизотермический процесс в химическом реакторе	185
4.10.1. Организация теплообмена в реакторе и температурные режимы	185
4.10.2. Режимы идеального смешения периодический и идеального вытеснения с теплообменом	188
4.10.3. Температурный режим в проточном реакторе идеального смешения	193

4.10.4. Сопоставление адиабатического процесса в проточных режимах идеального смешения и вытеснения	198
4.10.5. Автотермический реактор	199
4.11. Оптимизация химического процесса в реакторе	203
4.12. Промышленные химические реакторы	211
4.12.1. Реакторы для гомогенных процессов	212
4.12.2. Реакторы для гетерогенных процессов с твердой фазой	212
4.12.3. Реакторы для газожидкостных процессов	216
4.12.4. Реакторы для гетерогенно-каталитических процессов	218
Глава 5. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА	227
5.1. Общие представления о химико- технологической системе	227
5.1.1. Химическое производство как химико-технологическая система	227
5.1.2. Системный анализ химико-технологической системы	229
5.2. Состав и структура химико-технологической системы	230
5.2.1. Подсистемы химико-технологической системы	230
5.2.2. Элементы и связи химико-технологической системы	232
5.3. Модели химико-технологической системы	236
5.4. Состояние химико-технологической системы	245
5.4.1. Основные понятия и определения	245
5.4.2. Материальный баланс элемента химико- технологической системы с химическими превращениями	249
5.4.3. Материальный баланс элемента химико- технологической системы без химических превращений	253

5.4.4. Тепловой баланс элемента химико-технологической системы	260
5.4.5. Расчет состояния химико-технологической системы	265
5.5. Анализ химико-технологической системы ...	271
5.5.1. Задачи анализа химико-технологической системы	271
5.5.2. Свойства ХТС как системы	271
5.5.3. Эффективность использования материальных ресурсов	281
5.5.4. Энергетическая и эксергетическая эффективность химико-технологической системы	283
5.5.5. Эффективность организации процесса в химико-технологической системе	290
5.6. Синтез химико-технологической системы ...	292
5.6.1. Задачи и методы синтеза химико-технологической системы	292
5.6.2. Концепция полного использования сырьевых ресурсов	299
5.6.3. Комбинированные и сбалансированные химико-технологические процессы, комплексное использование сырья	305
5.6.4. Концепция полного использования энергетических ресурсов	307
5.6.5. Вторичные энергетические ресурсы ...	312
5.6.6. Энерготехнологическая система	314
5.6.7. Концепция минимизации отходов	317
5.6.8. Концепция эффективного использования оборудования	319
5.6.9. Совмещенные процессы	323
5.6.10. Перестраиваемые химико-технологические системы	326
5.7. Однородные химико-технологические системы	330
5.7.1. Система химических реакторов	330
5.7.2. Система разделения	334
5.7.3. Система теплообменников	335

Глава 6. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА	340
6.1. Химическая переработка нефти	341
6.1.1. Общая характеристика нефтехимического комплекса	341
6.1.2. Первичная перегонка нефти	342
6.1.3. Каталитический крекинг углеводородов	345
6.1.4. Каталитический риформинг (ароматизация)	346
6.1.5. Производство низших олефинов пиролизом углеводородов	351
6.1.6. Производство этилбензола и диэтилбензола	357
6.1.7. Производство стирола	363
6.1.8. Производство полиолефинов и полистирола	369
6.2. Производство минеральных удобрений	379
6.2.1. Общая структура производства удобрений	379
6.2.2. Производство серной кислоты	380
6.2.3. Производство аммиака	396
6.2.4. Производство азотной кислоты	412
6.2.5. Производство фосфорной кислоты	421
6.3. Биохимические производства	426
6.3.1. Особенности процессов биотехнологии	426
6.3.2. Производство уксусной кислоты микробиологическим синтезом	428
6.3.3. Производство пищевых белков	429
6.4. Химико-технологические методы защиты окружающей среды	432
6.4.1. Утилизация и обезвреживание твердых отходов	433
6.4.2. Утилизация и обезвреживание жидких отходов	434
6.4.3. Обезвреживание газообразных отходов	439
Заключение	443
Рекомендуемая литература	446

Учебное издание

В.С. Бесков

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Редактор *Д.К. Новикова*

Художник *А.С. Скороход*

Дизайнер обложки *О.Ю. Ильина*

Дизайнер *И.М. Кадченко*

Компьютерный дизайн и верстка *О.Д. Эшлиман*

ИД № 04284 от 15.03.2001.

Подписано в печать 11.11.2004. Формат 60×90¹/₁₆. Гарнитура NewtonC.
Печать офсетная. Печ. л. 28,5. Тираж 2000 экз. Тип. зак. 4089.

Международная академическая
издательская компания «Наука/Интерпериодика»
Издательско-книготорговый центр «Академкнига»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

*По вопросам поставок обращаться
в отдел реализации ИКЦ «Академкнига»
Тел./факс: (095) 334-73-18
e-mail: bookreal@maik.ru, web-site: <http://www.maik.ru>*

*Книгу ИКЦ «Академкнига» можно приобрести через агентство «Почта-Сервис».
Заказы направлять по адресу: 125413 г. Москва, А/Я 5.
тел.: 453-30-60, 450-60-13, факс: 453-60-13, e-mail: agentstvops@list.ru
Агентство «Почта-Сервис».*

Отпечатано с готовых диапозитивов в
ОАО «Ивановской областной типографии»
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6.
E-mail: 091018@adminet.ivanovo.ru

**В ИКЦ «Академкнига» в свет
вышли следующие книги:**



Общая и неорганическая химия:
Учебник для вузов. В 2 т./ Под ред.
А.Ф. Воробьева. Том I: Теоретиче-
ские основы химии. — М.: ИКЦ
«Академкнига», 2004. — 23,5 л. —
ISBN 5-94628-129-1.

Рассмотрены основы химической термодинамики, химии растворов и строения вещества, а также химия комплексных соединений, окислительно-восстановительные реакции, электрохимические аспекты химических реакций, учение о скорости химических реакций и катализе, биологическая роль химических элементов и их соединений. Приведены термодинамические характеристики веществ, строение их молекул и другие свойства.

Для студентов и аспирантов химико-технологических высших учебных заведений, может быть также полезен студентам смежных специальностей.

Книги можно заказать и приобрести в ИКЦ «Академкнига».

Наш адрес: 117997, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 90,
тел./факс 334-73-18, E-mail: bookreal@maik.ru

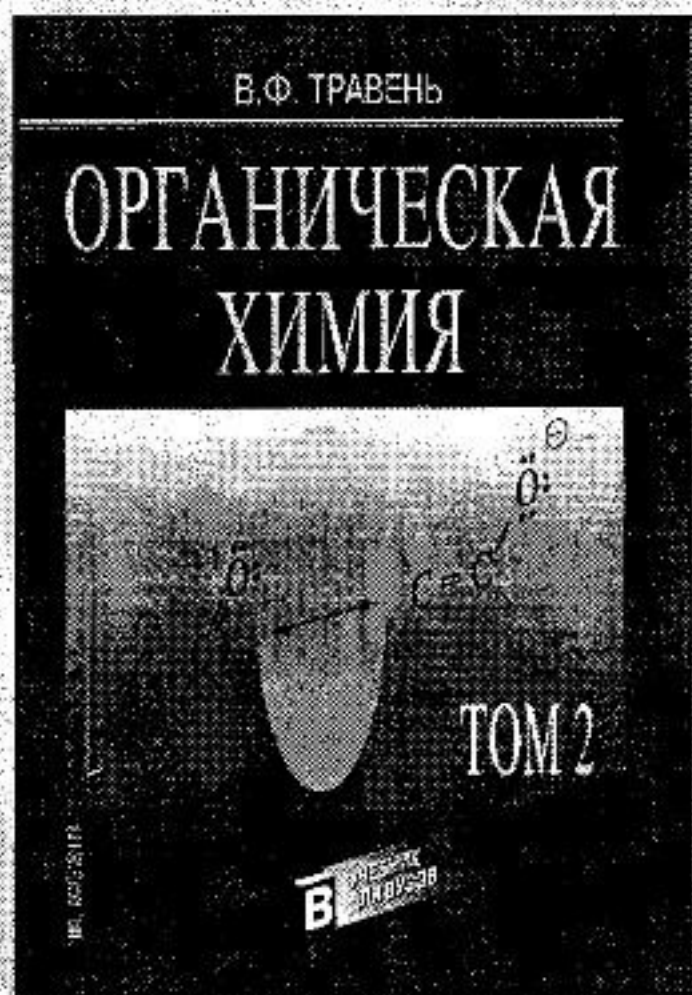
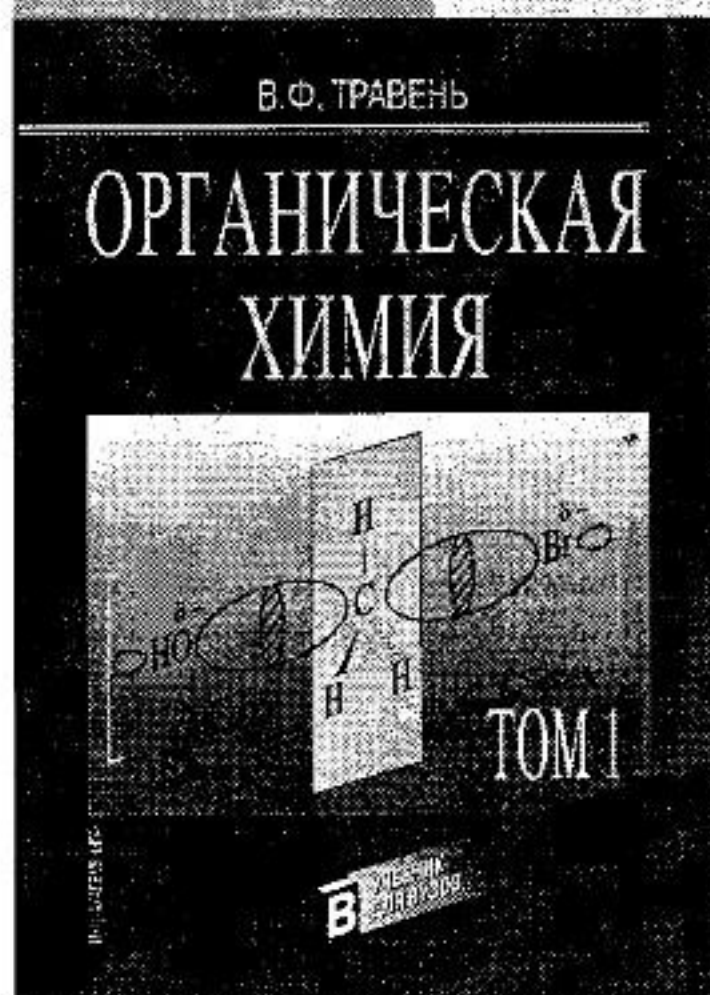
Книгу ИКЦ «Академкнига» можно приобрести через агентство «Почта-Сервис».

Заказы направлять по адресу: 125413 г. Москва, А/Я 5.

тел.: 453-30-60, 450-60-13, факс: 453-60-13, e-mail: agentstvops@list.ru

Агентство «Почта-Сервис».

**В ИКЦ «Академкнига» в свет
вышли следующие книги:**



Травень В. Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 т. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 81 л. — ISBN 5-94628-068-6.

Приведены основные теоретические понятия и концепции органической химии. Эти сведения рассмотрены на примере кислотно-основных взаимодействий — реакций, имеющих фундаментальное значение для всей органической химии.

Систематизированы способы получения, строение, свойства и реакции органических соединений, принадлежащих к основным классам. Принятая последовательность глав соответствует принципу «от простого к сложному».

Приведены перечень основных терминов и понятий, которые должен усвоить студент при ее изучении, а также задачи для проверки полученных знаний. Каждая глава завершается дополнительным разделом, в котором обсуждается применение достижений органической химии для решения проблем смежных естественных наук и технологий, прежде всего биологии и технологии материалов.

Учебник знакомит читателя с основными понятиями стратегии органического синтеза и спектральными методами (ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-) идентификации органических соединений.

Для студентов высших учебных заведений, специализирующихся по направлению «Химическая технология и биотехнология» и получающих химико-технологические специальности.

Книги можно заказать и приобрести в ИКЦ «Академкнига».

Наш адрес: 117997, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.90,

тел/факс 334-73-18, E-mail: bookreal@maik.ru